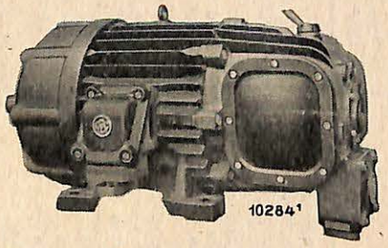
LA QUESTION
A L'ORDRE DU JOUR

ELECTRIFICATION
DU FOND DE LA MINE

LES ATELIERS DE CONSTRUCTIONS
ELECTRIQUES DE CHARLEROI

A. C. E. C.

construisent tout le
Matériel électrique antigrisouteux
agréé par l'Institut National des Mines de Frameries



Moteur à bagues antigrisouteux
à ventilation extérieure.

MATERIEL ANTI-GRISOU-TEUX

MOTEURS
APPAREILLAGE ELECTRIQUE
TRANSFORMATEURS
LOCOMOTIVES ELECTRIQUES
APPAREILS DE SIGNALISATION

ECLAIRAGE ELECTRIQUE
DES FRONTS DE TAILLE

MATERIEL ANTI-GRISOU-TEUX

MEMORIE

Bijdrage tot de Studie van het Kaolien en van enkele Belgische Kleisoorten

DOOR
ir W. DE KEYSER
Lector aan de Universiteit te Brussel.

(Vervolg.)

DEEL III

Discussie der Resultaten

HOOFDSTUK I.

CONCLUSIE AANGAANDE DE STUDIE VAN DE KLEISUBSTANTIE EN HET KAOLIEN

A. — HET WATER IN HET KAOLIEN.

1. *Temperatuur der dehydratatie.*

De literatuur geeft voor de dehydratatie-temperatuur van het kaolien zeer verschillende cijfers aan.

Hieronder deelen wij een lijst mede waarin de resultaten, door een aantal onderzoekers verkregen, aangegeven worden (Tabellen A en B).

TABEL A

WALTER C. HANCOCK (32)	500°
MELLOR & HOLDCROFT (15)	500°
BROWN & MONTGOMERY (3)	450 tot 500°
RIEKE (19)	500°
SATOH (23)	450°
HYSLOP & ROOKSBY (8)	550°
SCHWARTZ & KLOS (24)	580°
ZAVRIEV (33)	550°
GRANGER (6)	450 tot 550°
INSLEY & EWELL (9)	525°

TABEL B

RIEKE (19)	430 tot 450°
HOLDSWORTH & SCOTT (7)	420°
VESTERBERG (31)	450°
SPANGENBERG (26)	430° ± 10°
URASOV (28)	400°
KLEVER & KORDES (12)	425°
BODIN & GAILLARD (1)	400°
SCHWARTZ & TRAGESER (25)	365°

Tabel A geeft de temperaturen aan die verkregen werden door de methodes met geleidelijke verhitting, terwijl tabel B deze aangeeft welke bereikt werden door de methodes met verhitting bij bepaalde temperatuur.

Sommige schrijvers hebben beide methodes toegepast en dan hebben wij ze in de twee tabellen aangegeven.

Men ziet dat de temperaturen, verkregen door een langdurige verhitting, vrij veel lager zijn dan die, welke bereikt werden bij de studie der wijzigingen van de physische eigenschappen tijdens een betrekkelijk korte verhitting.

In het eerste geval, voor een temperatuursstijging van 20° tot 1.000°, loopt de verhittingsduur van 1 tot 10 uren

uiteen; terwijl in het tweede geval, bij iedere temperatuur de verhitting verscheidene uren, soms dagen, ja maanden duurt.

Sommige onderzoekers (16) hebben aangenomen, dat er geen bepaalde temperatuur voor de dehydratatie bestaat. Deze meening werd gedeeld in het werk van N. Pieters (17) en N. Pieters & Van Nieuwenburg (18) die, naar het schijnt, er in geslaagd zijn te bewijzen dat de dehydratatie van het kaolien niet beheerscht wordt door een monovariant evenwicht. Het is dus niet verwonderlijk dat de temperaturen kunnen veranderen van den eenen waarnemer tot den andere, naar gelang van de aangewende methode. Bovendien wordt er, zooals ook Pieters opmerkte, in de meeste dezer werken geen rekenschap gehouden met de waterdampspanning van de lucht, waarin zich het monster bevindt.

Een andere bron van moeilijkheden bij de vergelijking der verkregen resultaten spruit voort uit het feit, dat tal van schrijvers verschillende en slecht bepaalde stoffen hebben gebruikt. Terwijl de meeste Duitsche en Amerikaansche schrijvers het Zettlitzer kaolien gebruiken, dat als wereldmaatstaf aangenomen werd, nemen de Fransche schrijvers kaolien van « Les Eyzies » of van « Arvor »; Satoh bestudeert een Japansch kaolien; de Engelschen, materialen uit hun land; Urasov, aarde van Borowitz, enz.

Wij hebben vroeger betoogd [1] dat de thermische analyse een transformatiepunt vaststelt bij 500°, deze temperatuur wordt door verschillende auteurs beschouwd als die van het verlies van het chemisch gebonden water. Wij hebben ook de juiste beteekenis uitgelegd van dit

(1) Deel II, Hoofdstuk V.

punt, dat niet met een monovariant evenwicht overeenkomt, maar afhangt van de verhittingssnelheid die, noodzakelijk, voor de thermische analyse, tamelijk groot moet zijn.

Onze dehydratatieproeven onder verminderden druk bewijzen, dat het door deze werkwijze mogelijk is de dehydratatietemperatuur nog lager te brengen, wanneer, bij de dehydratatie onder verminderden druk, de stof na verschillende tusschenruimten telkens fijngewreven wordt. Uit deze proefnemingen kan men afleiden, dat al de waarden toegeschreven aan de dehydratatietemperatuur hoofdzakelijk afhangen van de tijdens de meting gevolgde werkwijze.

De voornaamste factoren zijn: de verhittingsduur, de druk van het medium, de diffusie.

Deze conclusies stemmen geheel overeen met de theorie van Pieters & Van Nieuwenburg (18) die bevestigen dat de dehydratatie van het kaolien niet geschiedt volgens een monovariant evenwicht. Indien, zooals deze auteurs aannemen, het water in vaste oplossing is met de stof, dan moet het, zooals wij werkelijk ondervonden, mogelijk zijn de dehydratatietemperatuur te verlagen, door elk middel dat de snelheid der dehydratatie kan verhoogen.

2. *Hoeveelheid water in vaste oplossing in het kaolien aanwezig.*

Door het onderzoek der kurve van de DC als functie van het H_2O-gehalte is het mogelijk te betoogen dat men het water in het kaolien aanwezig in twee deelen

kan splitsen: een kleine hoeveelheid (0,7 % van het bij 110° gedroogd kaolien) dat absorptiewater is, en een veel belangrijker deel dat als verbindingswater wordt beschouwd of liever, naar de hierboven getrokken conclusies, in vaste oplossing met $2\ SiO_2\ .\ Al_2O_3$ vermengd is.

Uit onze metingen (Fig. 89 en 90) kan men opmaken dat het ongedroogde en aan de lucht bewaarde kaolien een DC heeft, die op dezelfde rechte lijn gelegen is als de punten verkregen door verhitting bij temperaturen gelegen tusschen 110° en 400°. Men kan er uit besluiten dat het water, tusschen 110° en 360° ontweken, denzelfden physischen toestand heeft als die van de vochtigheid.

Het snijpunt in het diagram (fig. 108) is het grenspunt tusschen het gebied der vochtigheid en dat van het water in nauwer verband met het kaolien.

Men ziet ook dat het percentage H_2O (t.o.v. het gegloeide product) met het kaolien scheikundig gebonden, of in vaste oplossing 14,2 % bedraagt (12,45 % t.o.v. het totaalgewicht, overeenkomend met: 39,8 % Al_2O_3). De verhouding is:

$$S = \frac{\text{aantal grammol. } H_2O}{\text{aantal grammol. } Al_2O_3} = 1{,}75$$

De formule der kleisubstantie zou dus zijn:

$$2\ SiO_2\ .\ Al_2O_3\ .\ 1{,}75\ H_2O$$

in plaats van : $2\ SiO_2\ .\ Al_2O_3\ .\ 2\ H_2O$.

Deze conclusie komt overeen met verschillende publicaties waaronder een pasverschenen, die van Koerner, Pukall & Salmang (13). Alhoewel de door ons gevonden verhouding S niet volkomen dezelfde is als die door

Koerner, Puckall & Salmang aangeduid, bevestigt ze toch in zekere mate de thesis van deze auteurs die zeggen dat $S < 2$.

Tegen de hierboven ontwikkelde redeneering kan opgeworpen worden, zooals door talrijke auteurs is aangenomen, dat, benevens het Al_2O_3 in de kleisubstantie (die voorgesteld wordt door de formule $2\,SiO_2 \,.\, Al_2O_3 . 2H_2O$), er in het kaolien een zeker percentage Al_2O_3 aanwezig is, dat aan het kiezelzuur en het H_2O in den vorm van allophaan gebonden is en waarvan het water grootendeels vrij komt beneden 400°.

De dehydratatiekurven der allophanen van Ross en Kerr (20) bewijzen dat het allophaan van Visé, dat 31 % Al_2O_3 bevat, boven 110°, 17 % H_2O verliest, dat is 3,2 mol. H_2O op 1 mol. Al_2O_3.

Voor het allophaan van Moorefield (dat 32 % Al_2O_3 bevat) is de verhouding 2,26 mol. H_2O op 1 mol. Al_2O_3.

Voor het Zettlitzer kaolien, bij 110° verhit, is de verhouding 13,1 % tegenover een gehalte van 39,8 % aan Al_2O_3.

Dus is de verhouding van het aantal moleculen: 1,86 H_2O op 1 Al_2O_3.

Zoo men bewijzen wil dat voor de kleisubstantie de verhouding:

$$\frac{\text{aant. mol. } H_2O}{\text{aant. mol. } Al_2O_3} = 2,$$

dan zou men moeten aannemen dat in het kaolien, en met de kleisubstantie een aluminiumhydrosilicaat gemengd is in de verhouding $S < 2$. Integendeel werd boven bewezen dat de verhouding S voor de allophanen > 2. Van een anderen kant hebben wij boven door door de meting der diëlecriciteitsconstante aangetoond,

dat het beneden 370° ontweken water slechts vocht is en niet op bijzondere wijze is gebonden.

Lehman & Neumann (14) hebben aangenomen dat er in het Zettlitzer kaolien 7,6 % allophanen aanwezig is in de verhouding: $S = 6,01$. De waarde van dit gehalte steunt op de studie der oplosbaarheid van het kaolien in HCl.

De onderzoekers nemen inderdaad aan dat, na de verhitting der klei beneden 400°, en door de behandeling met HCl, het opgeloste Al_2O_3 uit de ontleding der allophanen voortkomt. Verschillende auteurs, o.a. Vasel (29), hebben echter opgeworpen dat deze oplosbaarheid wel niet noodzakelijk hoeft te worden toegeschreven aan de aanwezigheid van allophanen, maar alleen aan het feit, dat de fijnste deelen der kleisubstantie gemakkelijker door HCl zijn aan te tasten.

Onze proefnemingen hebben deze thesis ten volle bevestigd [1].

Bovendien moet worden opgemerkt dat men tot nu toe door geen enkele methode op nauwkeurige wijze vastgesteld had welk gedeelte van het water aan de ontleding van het kaolien moet worden toegeschreven en welk deel aan een andere reactie is te wijten. Onze proefnemingen bewijzen namelijk dat het percentage H_2O, dat Lehman & Neumann aan andere verschijnselen dan aan de ontleding van het kaolien toeschreven, veel hooger is dan hetgeen volgt uit de structuurstudie, gedaan door middel van de bepaling der diëlectriciteitsconstante. De onderzoekers nemen aan dat 1,34 % H_2O ontwijkt vóór de ontleding van het kaolien, wat voor het kaolien een percentage water van 13,35 % beteekent (t.o.v. het

(1) Cf. Conclusie: Deel II, Hoofdstuk III.

gegloeide product) in plaats van het 14,2 %, wat wij gevonden hebben. Verschillende auteurs o.a. Koerner, c.s. (13) hebben er op gewezen dat, evenals de oplosbaarheid van het kaolien kan toenemen met de fijnheid, ook het water, aan deze uiterst fijne korrels gebonden, bij lagere temperaturen kan ontwijken. De studie der dehydratatie als functie van de temperatuur kan evenmin als de studie der oplosbaarheid van het kaolien als functie der voorafgaande verhittingstemperatuur dus een nauwkeurig antwoord geven op de vraag, welk percentage H_2O aan de kleisubstantie is gebonden.

De metingen hier [1] beschreven en besproken brengen, meenen we, de oplossing van dit vraagstuk. Een onlangs verschenen werk (25) critiseert de studie van Koerner, Pukall & Salmang (13) en tracht te bewijzen dat de formule van de kleisubstantie, $2\ SiO_2\ .\ Al_2O_3\ .\ 2\ H_2O$ is. De auteurs van dit werk bevestigen dat het Zettlitzer kaolien glimmers en veldspaten bevat, die niet in kaolien zijn overgegaan en dat het daaraan te wijten is, dat het Zettlitzer kaolien een factor $s < 2$ bezit. Zij bevestigen dat het kaolien 10 % glimmer en veldspaat bevat.

Deze bewering is in strijd met de rationeele analyse [1], uitgevoerd volgens de methode van Kallauner & Matejka (10).

Als men van een anderen kant aanneemt dat de alkaliën ($0,2\ K_2O$) aan het aluminiumoxyde gebonden zijn in den vorm van muskoviet, dan zou er slechts 0,65 %

(1) Tabel 40.

(1) De rationeele analyse, door de *Zettlitzer Kaolinwerken A. G.* medegedeeld, is:

Kleisubstantie: 98,4 %
Kwarts: 1,2 %
Veldspaat: 0,4 %

Al_2O_3 in dit glimmer aanwezig zijn, wat dus de voorgaande conclusies over de verhouding s der kleisubstantie niet zou kunnen wijzigen.

Het is nochtans interessant op te merken dat volgens de auteurs de isobare ontleding van het Zettlitzer kaolien en van ditzelfde kaolien na een hydrothermale behandeling, verschillende resultaten geeft. In het eerste geval komt het percentage H_2O, bij constante temperaturen ontweken, overeen met $1,64\ H_2O$, op $1\ Al_2O_3$; in het tweede geval met $1,76\ H_2O$ op $1\ Al_2O_3$ wat gelijk is aan hetgeen wij rechtstreeks uit het Zettlitzer kaolien verkregen, zonder eenige voorafgaande behandeling.

Na het eindigen van dit werk heeft Prof. Van Nieuwenburg [2] ons een onuitgegeven werk ter lezing gegeven, waarin hij isotherme kurven van de ontwatering van het Zettlitzer kaolien bij 380° mededeelt (voor een variatie van $p = 21\ kg./cm^2$ abs. tot $p = 3\ kg./cm^2$ abs.).

De verkregen kurven toonen dat er ten minste twee stabiele kaoliensoorten kunnen bestaan met de volgende samenstelling:

de ééne: $2\ SiO_2\ .\ Al_2O_3\ .\ 2\ H_2O$;

de andere: $2\ SiO_2\ .\ Al_2O_3\ .\ 1,75\ H_2O$.

Merkwaardig is het, dat de verhouding $\frac{H_2O}{Al_2O_3} = 1,75$ van deze laatste verbinding dezelfde is als die, welke wij rechtstreeks door het meten der DC hebben gevonden. De kurven van Prof. Van Nieuwenburg toonen ook dat de verbinding:

$$2\ SiO_3\ .\ Al_2O_3\ .\ 1,75\ H_2O$$

(2) Wij danken hier hartelijk Prof. Van Nieuwenburg (Delft) voor zijn welwillendheid en tevens voor de belangstelling, die hij voor dit werk heeft getoond.

stabiel is bij lagen druk, wat volkomen met onze resultaten overeenkomt.

Het is wel zeker dat nog andere hypothesen zouden kunnen worden opgesteld om de oude formule der kleisubstantie te handhaven, maar het komt ons voor dat, in den huidigen toestand van het vraagstuk, het aannemen dezer oude formule een zuivere veronderstelling is, die enkel kan berusten op oude werken, maar niet overeenstemt met de moderne onderzoekingen en dat zekere auteurs als Schwartz & Trageser (25) ze trachten te rechtvaardigen door min of meer spitsvondige hypothesen.

Samenvatting. — Onze proefnemingen over de dehydratatie van het kaolien bewijzen, dat men er tot heden niet in geslaagd is een laagste grens aan de dehydratatietemperatuur toe te schrijven.

Het schijnt dus zeker, dat deze temperatuur veel lager ligt dan die welke er voor bepaald werden en waarschijnlijk nog lager dan de laagste, die wij zelf gevonden hebben.

Deze conclusie gaat volledig akkoord met de stelling van Van Nieuwenburg & Pieters (18) en van Pieters (17) die bewijzen dat het zoogenaamde verbindingswater in werkelijkheid in vaste oplossing in het kaolien aanwezig is.

Van een anderen kant heeft het onderzoek der kurve $DC = f(H_2O)$ door ons verkregen, ons in staat gesteld, het juiste percentage water in vaste oplossing te bepalen. Dit onderzoek heeft ons er toegebracht de volgende formule voor de kleisubstantie aan te nemen:

$$2\ SiO_2\ .\ Al_2O_3\ .\ 1{,}75\ H_2O$$

Dit resultaat komt ook volkomen overeen met de conclusie van het onuitgegeven werk van Prof. Van Nieuwenburg dat ons, na het eindigen van dit werk, ter beschikking werd gesteld.

Wij hebben eenige onlangs uitgegeven werken, die over de formule der kleisubstantie handelen, bestudeerd en wij meenen onze opvatting te mogen handhaven daar er geen enkel rechtstreeksch bewijs in voorkomt dat, integendeel de formule voor de kleisubstantie:

$$2\ SiO_2\ .\ Al_2O_3\ .\ 2\ H_2O$$

zou zijn zooals dit ongeveer algemeen voor enkele jaren werd aangenomen.

B. — Het product der dehydratatie.

Wij hebben in de inleiding de verschillende theses vermeld die over het product der dehydratatie werden opgesteld.

Wij hebben ook dit vraagstuk onderzocht door middel van verschillende methodes.

Satoh steunde op de thermische analyse en vond een endotherme reactie bij ca 650°.

Fig. 104 toont de kromme door Satoh opgegeven. Men ziet er duidelijk een eerste warmteopname uit, bij 450°, en een tweede, die bij 650° begint. Satoh legt dit resultaat als volgt uit: van 450 tot 650° ontsnapt het water en blijft er een kaolinische, onveranderde kern over, terwijl van af 650° een deel van het kiezelzuur vrijkomt en er een nieuw aluminium silicaat ontstaat.

Aangezien er nergens anders eenige melding van zulk een verschijnsel in de literatuur wordt gemaakt, hebben wij getracht, de door Satoh aangegeven reacties terug te vinden.

Ongelukkig verklaart Satoh gewerkt te hebben met Japansch kaoliniet. Het is ons niet gelukt een monster

van dit product te krijgen, maar in elk geval, opdat de door Satoh opgestelde theorie een algemeene waarde bezitte, zouden de door hem genoemde reacties ook in het kaolien moeten te vinden zijn. Dit is niet het geval voor de kromme in fig. 19 en ook niet voor die door verschillende onderzoekers gevonden (17) (9).

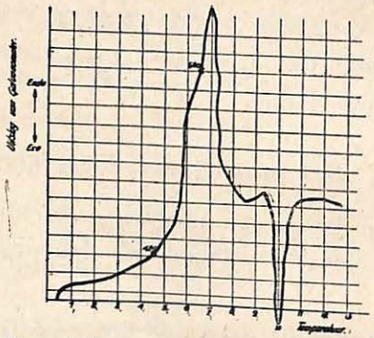


Fig. 104. — Thermische analyse van Japansch kaolien (Satoh).

Aangezien de door Satoh aangeduide reactie plaats grijpt bij een temperatuur, heel dicht bij de dehydratatie-temperatuur, zou het echter mogelijk zijn, indien ze van gering thermisch belang is, dat zij onzichtbaar zou geworden zijn ten gevolge van de aanzienlijke dehydratatie-reactie.

Om deze dehydratatie-reactie van alle andere thermische reacties te scheiden, die tusschen 500° en 1.000° zouden kunnen plaats vinden, hebben wij vooraf een monster Zettlitzer kaolien gedehydrateerd door het gedurende 250 uren te verhitten op 400° onder een geringen druk en in aanwezigheid van P_2O_3 zooals dit boven is aangegeven.

Dan werd dit monster op dezelfde wijze verhit van de gewone temperatuur tot 1.000°, zonder dat het mogelijk

was een andere reactie te ontdekken dan de exotherme bij 935°.

De gevoelige thermische analyse was ons bijzonder van nut, want zij laat toe te werken onder voorwaarden, zeker zoo nauwkeurig als die, waaronder Satoh gewerkt heeft.

Alhoewel deze onderzoeker niet specifieert welke de kenmerken zijn van den galvanomter door hem gebruikt voor het meten der temperatuursverschillen en hij zich beperkt tot de vermelding, dat hij een « gevoeligen » galvanometer gebruikte, zoo schijnt het feit zelf, dat hij op deze nauwkeurigheid niet heeft aangedrongen, er op te wijzen, dat zij niet buitengewoon is en voorzeker die van den zeer gevoeligen galvanometer, waarvan de kenmerken boven werden vermeld, niet overtreft.

De verkregen resultaten kwamen overeen met die door het apparaat van Saladin aangegeven.

De voor de hand liggende conclusie is, dat de door Satoh vermelde reactie voor het kaoliniet van Azusheniomura niet kenmerkend is voor kaolinische stoffen en men dus geen enkele conclusie mag trekken aangaande de reacties, die na de dehydratatie tijdens de verhitting van het kaolien plaats vinden.

Verder hebben wij de verandering van structuur in het kaolien, na verhitting op verschillende temperaturen, grondig onderzocht door middel van het meten der diëlectriciteitsconstante. De kurven C_1 van fig. 91 en 92 toonen de verandering der DC van het kaolien als functie van de temperatuur der voorafgaande verhitting. Wij vinden geen enkel karakteristiek punt rondom 650°.

De krommen C_2 (Fig. 91 en 92) geven de DC van dezelfde poeders, die gedurende eenige weken aan de lucht blootgesteld waren.

De kurven C_1 vertoonen geen bijzondere veranderingen vóór 925°, maar wij vinden in dit temperatuurstraject sterke verschillen tusschen C_1 en C_2.

Aangezien de waarden van C_2 veel hooger zijn dan die van C_1 kunnen wij het verschil tusschen de diëlectriciteitsconstantes, in beide gevallen verkregen, verklaren als wij aannemen dat het kaolien weer vocht heeft opgenomen gedurende de tijdruimte tusschen de twee series metingen.

Het schijnt echter dat het hygroscopisch vermogen verandert met de temperatuur der voorafgaande verhitting.

Het is te begrijpen dat in den loop der verhitting het hygroscopisch vermogen van de stof vermindert. Uit dit oogpunt schijnt de verandering der DC in het traject 650° tot 750° normaal te zijn.

Wat de verhooging der DC bij 800° (voor C_2) aangaat, zou men deze kunnen toeschrijven aan de ontleding van het metakaolien, die een betere rehydratatie der bestanddeelen (SiO_2 en Al_2O_3) toelaat. Deze hypothese zal verder worden besproken.

De vermindering van de waarde der DC (dat wil zeggen van het hygroscopisch vermogen) vanaf 830° is te wijten aan de reactie die de thermische analyse bij 930° plaatst, maar die voor een langdurige verhitting bij een veel lagere temperatuur aanvangt en bij 925° eindigt.

Wij zullen verder zien, dat deze reactie te wijten is aan de vorming van $Al_2O_3\gamma$. Deze varieteit van Al_2O_3 heeft een geringer hygroscopisch vermogen, dan het colloidale Al_2O_3. Uit het voorgaande blijkt dat het product der dehydratatie tusschen 800° en 830° een belangrijke transformatie ondergaat. Vanaf dit buigpunt ondergaat ook de dichtheid een aanzienlijke stijging, die bij

925° ophoudt en die ongetwijfeld samenvalt met de exotherme reactie door de thermische analyse aangeduid (zie fig.).

De meting der DC komt dus wel overeen met de meting der densiteit.

Op het bestaan van een overgangspunt tusschen 800 en 900° werd van verschillende kanten gewezen. Hyslop en Rooksby (8) rekenen de vorming van $Al_2O_3\gamma$ en sillimaniet vanaf dit oogenblik.

De dilatometrische differentiaalanalyses, door Salmang & Kind (22) Schwartz & Trageser (25) uitgevoerd, wijzen een overgangspunt aan bij 830°; Schwartz plaatst dit bij 846°.

Salmang & Kind betoogen dat vanaf deze temperatuur het metakaolien ontleed wordt in kiezelzuur en aluminiumoxyde. Schwartz verdedigt dezelfde hypothese. Spangenberg en Rhode (27) vermelden voor het pholeriet, monsters die van te voren verhit waren, een minimum-densiteit bij 860°. Zij schrijven de vermindering van dichtheid en de vermeerdering van oplosbaarheid toe aan een mechanische ontspanning der metanacrietlagen die het net vormen. Zij wijzen verder boven 860° op het bestaan van een mengsel van aluminiumoxyde en kiezelzuur.

Schwartz & Trageser (25) hebben de nauwkeurige dilatometrische kurve vastgelegd voor een monster gedurende 24 uren op verschillende temperaturen gehouden. Deze kurve kan dus op gelukkige wijze vergeleken worden met de densiteitskurven en die der diëlectriciteitsconstantes, die wij verkregen hebben, daar ook wij ieder monster gedurende dezelfde tijdruimte hebben verhit. De auteurs bemerken een overgangspunt bij 850°. De

door hen meegedeelde kromme toont, dat dl/dt van 850° tot 900° daalt en daarna stijgt tot bij 1.000°.

De onderzoekers besluiten er uit dat er vanaf 850° sillimaniet gevormd wordt. Wij zullen verder bewijzen, dat deze hypothese in tegenspraak is met onze DC-metingen. De auteurs gelooven van den anderen kant dat de temperatuur 850° overeenkomt met de ontleding van het metakaolien.

De boven vermelde gegevens kunnen overigens gesteld worden tegenover die van Keppeler (11) welke een maximum oplosbaarheid vermelden voor een monster, dat een voorafgaande verhitting bij ca. 800° ondergaan heeft. Budnikof (4) heeft de reactiviteit bestudeerd van het $Ca(OH)_2$ op het bij verschillende temperaturen verhitte kaolien en heeft eveneens een maximum tusschen 800 en 850° vastgesteld.

Samenvatting en conclusies. — De plotselinge vermeerdering van het hygroscopisch vermogen, die wij aantoonden, bewijst dat er een dissociatie in het kaolien plaats vindt en leidt er toe de thesis te steunen der auteurs die het bestaan aannemen van het metakaolien als dehydratatieproduct onder 800° en de aanwezigheid van de vrije oxyden boven deze temperatuur.

Wanneer men deze hypothese niet aanhangt en de theorie van Insley (9) aanvaardt, die beweert dat de exotherme transformatie van het Al_2O_3 begint zoodra de mechanische structuur van het kiezelzuur zulks toelaat, zou men er toe geleid worden te veronderstellen dat er tusschen 800 en 830° een wijziging in de structuur van het kiezelzuur optreedt. Of men nu de ééne of de andere hypothese aanvaardt, toch mag men in ieder geval bevestigen, dat slechts na de reactie, die tusschen 800 en

830° begint, de wijziging van het Al_2O_3 geleidelijk kan geschieden.

De snelle verhitting verplaatst dit punt naar hoogere temperaturen en is gedeeltelijk oorzaak, dat de thermische analyse slechts bij 930° de exotherme reactie laat blijken. De twee theses, die van Spangenberg (27) die aanneemt dat er in de metakaolien-lagen een mechanische ontspanning plaats vindt en die van Insley, die een ontbinding in de structuur van het kaolien verdedigt, staan practisch gesproken dicht bij elkaar.

Ons werk bewijst dat een zoodanig verschijnsel, nog vóór de exotherme reactie tusschen 800° en 830° plaats grijpt.

C. — Exotherme reactie.

De thermische analyse [1] van kaolien vertoont een exotherme reactie bij ongeveer 930-940°. Wij hebben in de inleiding de verschillende theses aangehaald die betreffende deze reactie werden opgesteld. Uit de opsomming, die wij ervan gaven, blijkt, dat de verschillende meeningen over het algemeen in twee voorname groepen kunnen worden ingedeeld in zooverre zij respectievelijk een der volgende stellingen verdedigen:

1° De exotherme reactie komt voort uit een transformatie van het Al_2O_3 (de vorming van $Al_2O_3\gamma$);

2° De exotherme reactie is het gevolg van de vorming van een silicaat.

Steunend op de thermische analyse en de meting van de DC samen, zullen wij hier bewijzen dat de exotherme reactie door de thermische analyse geopenbaard, uitsluitend te wijten is aan de transformatie van het Al_2O_3.

(1) Cf. Deel II, Hoofdstuk V.

In de vorige paragraaf kwamen wij tot het besluit dat bij ongeveer 800 tot 830° het metakaolien een ontleding of, juister gezegd, een ontspanning ondergaat.

Deze hypothese berustte hoofdzakelijk op de verhooging van het hygroscopisch vermogen bij 800°. Van een andere zijde hebben wij kaolienmonsters gedurende 24 uren verhit (op dezelfde manier als de monsters behandeld werden voor de meting der DC) bij temperaturen tusschen 755° en 925° gelegen.

De thermische analyse dezer monsters, zie fig. 21, bewijst dat de exotherme reactie plaats vindt tusschen 825° en 925° voor een langdurige verhitting (24 uren).

De exotherme reactie begint dus vanaf 825° d.i. dadelijk na de verhooging van het hygroscopisch vermogen, die wij aan de innerlijke ontspanning van het metakaolien toeschrijven. Insley, die gelijksoortige thermische analyses deed, beweert dat monsters, die verhit worden bij temperaturen gelegen in het aangeduide trajëct en die daarna door middel der Röntgenstralen onderzocht werden, alleen het spectrum van het $Al_2O_3\gamma$ vertoonen.

Het zou dus uitkomen dat de transformatie van het Al_2O_3 geschiedt zoodra de ontleding van het metakaolien zulks toelaat.

Onze DC-metingen, op dezelfde monsters toegepast, vertoonen in het temperatuurstraject van 825 tot 900° een geringe vermindering van DC (zie fig. 90, 91).

De DC is ongeveer 6, wat juist de waarde is die verkregen werd voor een mengsel van kiezelzuur en Al_2O_3 in dezelfde verhoudingen als die van het kaolien [1]. Dit samentreffen bevestigt dus de thesis van Insley. Aangezien verder de DC, tijdens de transformatie, eer-

[1] Zie Tabel 43.

der iets lager wordt dan hooger, wordt bovendien de vorming van sillimaniet uitgesloten. Men weet immers dat de diëlecriciteitsconstante van het sillimaniet (8,5) hooger is dan die van het mengsel SiO_2 en Al_2O_3.

De vorming van mulliet kan niet verdedigd worden gezien den lateren gang der DC-kurve, die wij hierna zullen discussieeren en die in deze hypothese niet verklaarbaar zou zijn.

De densiteitskurve, verkregen door het bepalen der densiteit van monsters op dezelfde manier behandeld als die welke aan de thermische analyse onderworpen werden en waarvoor wij de DC bepaald hebben, vertoont eveneens een verhooging bij 825° die bijzonder belangrijk is tusschen 870 en 930°. Deze densiteitsverhooging kan toegeschreven worden aan de transformatie van het Al_2O_3.

Van Nieuwenburg & Pieters (18) merken op dat bij 850 à 900° het dehydratatievermogen van het metakaolien een eerste vermindering ondergaat. Wij denken dat deze vermindering haar oorsprong vindt in de ontleding van het metakaolien in Al_2O_3 en SiO_2 daar de auteurs ook bewijzen dat het rehydratatievermogen van een mengsel $Al_2O_3 + 2SiO_2$ zwakker is dan dat van het metakaolien. (Het eerste is 10,5 %; het tweede 13 %).

Na een verhitting bij 1.000° is het rehydratatievermogen van het kaolien tot 11 % gedaald, (dus 10,5 % zeer nabij).

Toch is het zeker dat de exotherme reactie bij deze temperatuur geëindigd is. Deze reactie kan dus niet aan de vorming van sillimaniet toegeschreven worden, daar, volgens Pieters (17), sillimaniet geen water meer opneemt.

Wij meenen uit de vergelijking van deze bevindingen met de onze te kunnen besluiten, dat vanaf 850° tot 935° voor een langdurige verhitting, (tot 1.000° voor een kortere), het metakaolien ontleed wordt en overgaat in een mengsel van 2 SiO_2 + $Al_2O_3\gamma$.

Deze reactie, die geleidelijk verloopt voor een langzame verhitting, gebeurt plotseling bij een groote verhittingssnelheid, zooals door de thermische analyse werd aangetoond.

De vorming van sillimaniet, die het rehydratatievermogen plotseling vermindert, zou onmiddellijk op deze transformatie volgen. Dit zal in een volgend hoofdstuk verder worden besproken.

In de inleiding hebben wij de werken vermeld van de auteurs die op grond van hun Röntgenonderzoek beweren, dat er gelijktijdig $Al_2O_3\gamma$ en sillimaniet gevormd wordt.

Een der belangrijkste onderzoeken, door Zwetsch (34) verricht, besluit tot dit gelijktijdig bestaan in het Zettlitzer kaolien dat van te voren bij 900° verhit is.

Opgemerkt dient te worden dat door dezen onderzoeker geen enkele proef genomen werd van tusschen 800 en 900° verhitte monsters, en dat deze laatste temperatuur zich heel dicht bevindt bij de grens van wat wij de zone van het $Al_2O_3\gamma$ en die van het sillimaniet noemen.

Conclusie: Het temperatuurstraject tusschen 800 en 910° komt overeen met de ontleding (of ontspanning) van het metakaolien met gelijktijdige vorming van het $Al_2O_3\gamma$. De exotherme reactie van het kaolien (door de thermische analyse geopenbaard) is uitsluitend te wijten aan deze transformatie.

D. — Reacties die boven 910-925 plaats grijpen.

De kurve C_2 van fig. 92 (Deel II, Hoofdstuk VIII) wijst op een belangrijke verhooging der DC van 900 tot 975°.

De stof ondergaat een belangrijke transformatie die niet aan de exotherme reactie, door de thermische analyse geopenbaard, kan worden toegeschreven, daar deze, zooals wij zooeven bewezen, volledig geëindigd is bij 910°.

Van den anderen kant valt op te merken, dat de C_1 kurven van fig. 91 en 92 een maximum aanwijzen bij 975° en dat boven deze temperatuur de DC wederom vermindert.

Wij hebhen reeds vermeld [1] dat verschillende auteurs, waaronder in de laatste tijden Zwetsch (34) en Insley (9), door het Röntgenonderzoek de aanwezigheid hebben vastgesteld van mulliet in het kaolien dat boven 900° verhit was. De mullietvorming tusschen 900 en 975° kan niet in overeenstemming gebracht worden met een verhooging der diëlectriciteitsconstante want de DC van het bij 900° verhitte kaolien is ongeveer 6 [2]. Indien verder het metakaolien in mulliet verandert, moet dit geschieden volgens de vergelijking:

$$3\,(2SiO_2.Al_2O_3) = 3Al_2O_3.2SiO_2 + 4SiO_2 \qquad (1)$$

Maar volgens onze metingen is de DC van het mulliet 6,9 [3], terwijl de DC van het amorphe kiezelzuur 4 [3] is.

Wanneer men de twee lichamen zoodanig mengt dat dezelfde centesimale samenstelling als die van het kao-

(1) Cf. Inleiding en vorige paragrafen.
(2) Zie kurve C_{II} (Fig. 92) en Tabel 42 (Hoofdstuk 8).
(3) Cf. vóór tabel 43 (Hoofdstuk 8).

lien bereikt wordt, krijgt men een poeder waarvan de DC 5,7 is, een lagere waarde dan die van het mengsel, Overigens heeft het bij 1.500° gegloeide sillimaniet, waarvan men kan aannemen dat het in mulliet veranderd is, een DC van 6,4.

Wanneer men nu aanneemt dat de transformatie van het sillimaniet verkregen is volgens de reactie:

$$3\,(Al_2O_3.SiO_2) = 3Al_2O_3.2SiO_2 + SiO_2 \qquad (2)$$

en men de berekening uitvoert op de vroeger aangegeven manier, dan vindt men dezelfde waarde: DC = 6,4. Dit schijnt te bewijzen dat de formule kan worden toegepast in gevallen van vaste oplossingen als die welke hier bestudeerd werden. Als we nu dezelfde formule gebruiken en aannemen dat het kaolien vervormd wordt volgens de reactie *(1)* dan krijgen wij: DC = 5,55.

Men kan dus afleiden, zoowel uit de meting als uit de berekening, dat de transformatie van metakaolien in mulliet een vermindering van de DC meebrengt.

Indien echter het kaolien in sillimaniet overgaat volgens de reactie:

$$2SiO_2.Al_2O_3 = SiO_2.Al_2O_3 + SiO_2 \qquad (3)$$

dan stijgt de diëlectriciteitsconstante. Dit blijkt uit de meting en uit de berekening [1].

Kurve C_2 [2] vertoont een maximum voor DC = 6,5. Welnu, gesteund op de formule *(3)*, geeft de berekening der DC van het mengsel dezelfde waarde, en de DC-meting van een equimoleculair mengsel van sillimaniet en kiezelzuur leidt tot: DC = 6,4. De overeenkomst is treffend en geeft aanleiding te gelooven dat er

(1) Cf. bladz. 156.
(2) Fig. 92 (Hoofdstuk 8).

wel sillimaniet en geen mulliet gevormd wordt. Deze hypothese is niet in strijd met de spectra der Röntgenstralen door bovenvermelde auteurs verkregen, want Bowen & Greig (2) hebben aangetoond, dat de spectra van mulliet en sillimaniet ongeveer dezelfde zijn, zoodanig zelfs dat men, vóór de werken dezer auteurs, het mulliet niet kende.

Kurve C_2, toont aan dat boven 975° de DC sterk vermindert. In verband met wat hierboven is uiteengezet kan men aannemen dat er mulliet gevormd wordt vanaf de temperatuur die overeenkomt met het maximum der kurve C_2. Het sillimaniet zou dus een overgangstoestand zijn, gelegen tusschen metakaolien en mulliet.

Deze hypothese was reeds opgesteld [1] (21) maar was niet rechtstreeks proefondervindelijk bewezen.

Wij weten dat de sillimanietvorming, uit een mengsel van Al_2O_3 en kiezelzuur, met warmteontwikkeling gepaard gaat. Op het eerste gezicht schijnt het verwonderlijk dat de thermische analyse deze tweede exotherme reactie, op de eerste volgend, niet aanduidt. Deze schijnbare tegenstrijdigheid kan verklaard worden door de traagheid der sillimaniet- en mullietvorming beneden 1.000°. De reactie gaat sneller bij hoogere temperaturen, maar bezit zelfs bij 1.250° nog een geringe snelheid. Inderdaad is, als men gedurende 20 uren kaolien bij 1.000° verhit, de DC = 6,25; terwijl het bij 1.250° nog twee uren verhit moet worden om in denzelfden toestand te geraken. Dit verklaart dat de thermische analyse, die slechts tamelijk snelle warmte-ontwikkelingen kan aantoonen, de vorming van het sillimaniet niet openbaren kan. Onze kurven C_3 en C_2, (fig. 92) geven bovendien

(1) Salmang (21), bl. 119.

aan dat vanaf 925°, d.i. te beginnen met de sillimaniet-vorming, het hygroscopisch vermogen van het kaolien verdwenen is. Dit komt overeen met de bevindingen van Pieters die, zooals hierboven vermeld, vastgesteld heeft dat het vanaf 1.000° niet meer mogelijk is het « metakaolien » te rehydrateeren.

Conclusie: Boven 910-925° verandert het metakaolien in sillimaniet om boven 975° in mulliet over te gaan.

LITERATUUR (Deel III, Hoofdstuk 1.)

1. BODIN & GAILLARD. Inst. Cér. Franç. Etude I, bl. 79; 1931.
2. BOWEN & GREIG. J. Amér. Cer. Soc., Bd. **7**, 253; 1924.
3. BROWN & MONTGOMERY. Technol. paper of B. of S., n^r 21; 1913.
4. BUDNIKOF. Ber. D. Ker. Ges., **16**, bl. 349; 1935.
5. DOELTER. Mineralchemie, Bd. II, 2.
6. GRANGER. Cer., **37**, bl. 552-58; 1934.
7. HOLDSWORTH & SCOTT. Tr. Cer. Soc. Engl., **22**, bl. 111.
8. HYSLOP & ROOKSBY. Trans. Cer. Soc., **27**, bl. 93-96; 1928.
9. INSLEY & EWELL. J. of Res. of Bur. Stand. Res. Paper n^r 792.
10. KALLAUNER & MATEJKA. Sprechsaal, **47**, bl. 423.
11. KEPPELER. Sprechsaal, **58**, bl. 614.
12. KLEVER & KORDES. Silikatforschung, bl. 17; 1930-31.
13. KOERNER, PUKALL & SALMANG. Z. f. anorg. Chem., **225**, 69; 1935.
14. LEHMAN & NEUMANN. Ber. D. Ker. Ges., **12**, 327; 1931.
15. MELLOR & HOLDCROFT. Tr. Cer. Soc., **10**, bl. 94-120; 1911.
16. MELLOR & SCOTT. Eng. Cer. Soc., **23**, Bd. II. 233; 1924.
17. N. PIETERS. Diss. Delft, 1928.
18. N. PIETERS & VAN NIEUWENBURG. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, bl. 406; 1925.
19. RIEKE. Sprechsaal, **44**, bl. 637-40; 1911.
20. ROSS & KERR. Geolog. Survey, Prof. Paper **185**, bl. 148.
21. SALMANG. Dunod, Parijs, bl. 119; 1935.

22. SALMANG & KIND. Ber. Dr. Ker. Ges. **15**, bl. 331; 1934.
23. SATOH. Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., 2d. Ser., vol. I, n° 3.
24. SCHWARTZ & KLOS. Z. f. ang. Chem., **106**, bl. 213; 1931.
25. SCHWARTZ & TRAGESER, Chem. Erde, **7**, bl. 566.
26. SPANGENBERG. Z. f. ang. Chem., **30**, bl. 559; 1926.
27. SPANGENBERG. Ker. Rundschau, **35**, 331-336.
28. URASOV. Z. f. ang. Chem. **154**, bl. 152; 1926.
29. VASEL. Ker. Rundschau, **46**, bl. 543; 1935.
30. VERNADSKY & AGAFONOFF. C. R., t. **178**, bl. 1082; 1924.
31. VESTERGERG. Chem. Cen., bl. **25**, II, bl. 1553, 1925.
32. WALTER C. HANCOCK. — J. Soc. Chem. Inst., **25**, bl. 615-16; 1906.
33. ZAVRIEV. J. Applied Chem. U. S. S. R., **5**, bl. 733; 1932.
34. ZWETSCH. Ber. Dr. Ker. Ges., **15**, bl. 2; 1934.

HOOFDSTUK II

AANVERWANTE MATERIALEN

Volgens verschillende methodes, die in het tweede deel van dit werk beschreven zijn, hebben wij een zeker aantal lichamen onderzocht die eenigzins met klei betrekking hebben, hetzij als bestanddeel, hetzij dat ze met de bestudeerde kleisoorten eenige gelijkenis vertoonen.

De resultaten werden reeds in verschillende hoofdstukken van het tweede deel meegedeeld; in dit hoofdstuk zullen ze samengevat en gediscussieerd worden, wat ons in staat zal stellen nieuwe conclusies naar voren te brengen.

ALUMINIUM - HYDRATEN

a) *Aluminiumhydroxyde-neerslag.*

Het neerslag van aluminiumhydroxyde werd verkregen door precipitatie in een verdunde, kokende oplossing van $AlCl_3$ met ammoniak. Dit hydraat kan ongeveer voorgesteld worden door de formule: $Al_2O_3 . 2H_2O$.

De thermische analyse (Fig. 28, Hoofdstuk 5) stemt overeen met de analyse door thermobalans (Fig. 66, Hoofdstuk6). Het komt uit, dat het waterverlies hoofdzakelijk in twee phasen plaats grijpt.

Het is opmerkelijk dat de thermische analyse geen enkele exotherme reactie opgeeft, terwijl de transformatie van het Al_2O_3-neerslag in $Al_2O_3\gamma$ onder warmteafgifte plaats heeft. Dit kan toegeschreven worden aan het feit dat de transformatie van het Al_2O_3 geleidelijk

bereikt wordt van 600 tot 900° (1). De densiteit van het door ons verkregen aluminiumhydroxyde - neerslag, bij 900° verhit, bedraagt 3,444, wat vrij nauwkeurig overeenkomt met de resultaten, die door verscheiden auteurs voor het $Al_2O_3\gamma$ werden verkregen: Rinne, 3,41; Hansen & Brownmiller, 3,47 (bij 900 tot 950°); Lemke & Biltz, 3,427.

Lemke & Biltz vermelden dat van 850 tot 1.000° het $Al_2O_3\gamma$ zich omzet in $Al_2O_3\alpha$, en dat de densiteit van 3,426 tot 3,862 stijgt om 3,966 bij 1.500° te bereiken. Aan het begin dezer transformatie moet waarschijnlijk de verhooging in densiteit van het Zettlitzer kaolien van 800 tot 925° toegeschreven worden (1).

In het traject dat wij aanduidden (2) komt het Al_2O_3 vrij. Wij hebben de dehydratatie van het Al_2O_3-neerslag op dezelfde manier als voor het Zettlitzer kaolien onderzocht door het vastleggen der kurve: DC = $f(H_2O)$.

Tabel n° 44, bl. 167 (Deel II, Hoofdstuk VIII) toont de resultaten dezer proefnemingen en de fig. 93 en 94 vermelden ze eveneens.

Deze kurve komt overeen met de kwalitatieve opgaven der thermische analyse en die der nauwkeuriger analyse door thermobalans. De dehydratatie geschiedt in twee phasen, die ieder overeenkomen met het vrijkomen van een molecule water.

De kurve der DC als functie van het percentage H_2O toont dat aan elk dezer phasen een rechte lijn met een bijzondere helling beantwoordt.

Men stelt inderdaad vast dat de punten A, B en C, die met de verhitingstemperaturen 110°, 244° en 276°

(1) Deel II, Hoofdstuk II (Fig. 2).
(2) Deel III, Hoofdstuk 1.

samenvallen, op een rechte lijn komen te liggen. Deze lijn snijdt de lijn, die de punten D en E vereenigt, in een punt, waarvan de abscis ongeveer met 18 overeenkomt, d.i. met 1 molecule water. Het bij 705° gelegen punt bevindt zich ook boven de lijn DE, maar dit feit kan toegeschreven worden aan de vorming van $Al_2O_3\gamma$ en niet aan de dehydratatie.

De helling der lijn DE is verschillend van de helling derzelfde rechte lijn, die de dehydratatie van het kaolien voorstelt. Voor het Zettlitzer kaolien is deze helling 26/100, voor het Al_2O_3 19/100. Het is echter van belang te vermelden dat voor het aluminiumoxyde het verlies van de laatste molecule water overeenkomt met een daling van 3,6 der diëlectriciteitsconstante, die gelijk is aan de daling der DC, bij de dehydratatie van de kleisubstantie van het Zettlitzer kaolien. Wij kunnen niet uitmaken of dit enkel aan het toeval moet worden toegeschreven, ofwel dat van deze bevinding eenige hulp kan worden verwacht bij de structuurstudie van het kaolien.

b) *Hydragilliet.*

Onze thermische analyses, zie fig. 28, hebben aangetoond dat de dehydratatie bij 270° plaats vindt. De gravimetrische analyse, zie fig. 68, geeft ongeveer dezelfde dehydratatie-temperatuur aan.

Dit punt bevindt zich aanzienlijk lager dan de temperatuur die door Orcel (6) werd opgegeven.

c) *Diaspoor.*

Het diaspoor werd door ons onderzocht door middel der thermische analyse, zie fig. 28. Fig. 67, die het resultaat geeft, door de thermobalans verkregen, bevestigt volkomen wat de thermische analyse opgaf.

De dehydratatie vangt aan bij 550°, wat een aanzienlijk hoogere temperatuur is dan die van het begin der dehydratatie van het Zettlitzer kaolien. De aanwezigheid van diaspoor zou dus kunnen opgemerkt worden door de thermische analyse en door de thermobalans.

De thermische analyse toont een belangrijke exotherme reactie, die aan de omzetting van Al_2O_3 moet worden toegeschreven.

Fig. 105 geeft de kurve, die door thermobalans voor een mengsel van Zettlitzer kaolien en diaspoor van Diln werd verkregen. Het mengsel bevat slechts 10 % diaspoor, dus is de zwakste verhooging aan het diaspoor te wijten.

De dehydratatie-temperatuur van dit mineraal verschilt dus op voldoende wijze van die van het kaolien, om zijn aanwezigheid te kunnen vaststellen door middel van de thermobalans hetgeen, volgens Orcel (6), niet mogelijk bleek door middel van de thermische analyse zooals ze door dezen auteur werd aangewend.

d) *Bauxiet (Fransch).*

Wij hebben twee Fransche bauxiet-typen aan de thermische analyse onderworpen, (zie fig. 29, Deel II, Hoofdstuk V) : het roode en het witte bauxiet [1].

1° Het roode bauxiet.

De chemische analyse geeft ongeveer de volgende samenstelling voor dit mineraal:

Al_2O_3	57,0
Fe_2O_3	26,13
TiO_2	2,7
SiO_2	2,36
H_2O	11,50

[1] Monsters van deze bauxietsoorten werden ons geleverd door het Kon. Natuurh. Museum van België.

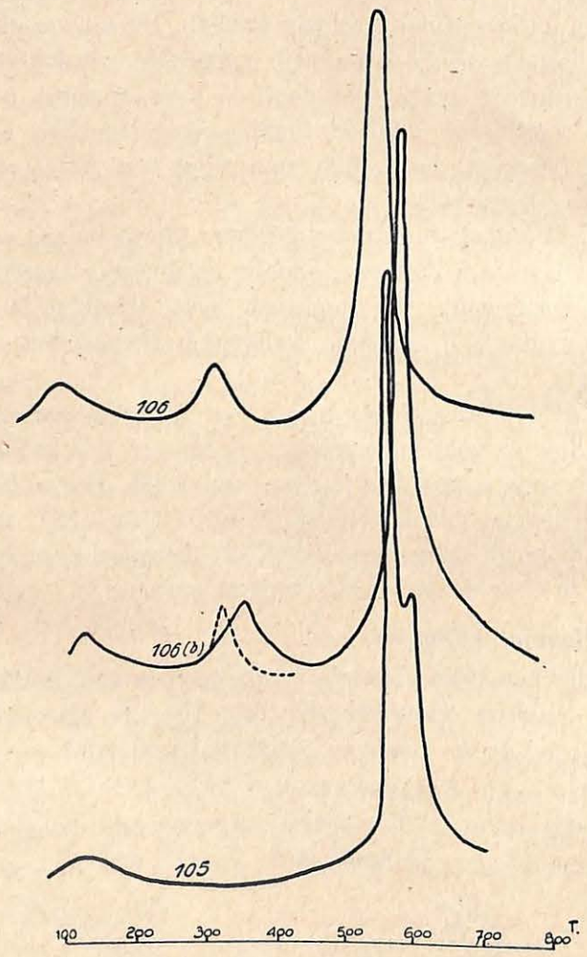


Fig. 105 tot 106*b*

105 — Mengsel: Zettlitzer Kaolien 90 %, Diaspoor 10 %.
106 — Mengsel: Zettlitzer Kaolien 90 %, Goethiet 10 %.
106*b*. — Mengsel II: Zettlitzer Kaolien 90 %, Goethiet 10 %.

De thermische analyse vermeldt vijf reacties:

1. Een endotherme bij ca 100° (vochtverlies);
2. Een endotherme bij ca 300°;
3. Een endotherme tusschen 400 en 500°;
4. Een endotherme bij 550°;
5. Een lichte exotherme rondom 940°.

Bernard Long (5) heeft de Fransche bauxieten door dilatometrie onderzocht. Hackspill & Stempfel (3) hebben er de dehydratatiekurven van opgesteld. Deze auteurs zijn het eens om als hoofdbestanddeelen van deze bauxieten aan te nemen: kaoliniet, gibbsiet, boehmiet of diaspoor (Hackspill vermedlt geen boehmiet). Zii aanvaarden dat het ijzer er algemeen in voorkomt in den vorm van een watervrij oxyde, het oligist.

Ons thermobalans-onderzoek van het roode bauxiet (Fig. 69) geeft gelijksoortige resultaten als die door onze thermische analyse verkregen. Het is mogelijk deze kurven te verklaren.

1. Endotherme reactie bij ca 300°.

Deze reactie is welzeker te wijten aan het goethiet. Mengsels van Zettlitzer kaolien en goethiet vertoonen bij dezelfde temperatuur een overeenstemmende buiging in de kurve (Vergelijk de fig. 69, 70 van het roode bauxiet met fig. 106).

Vroeger toonden wij aan dat de dehydratatie van het hydrargilliet bij een lagere temperatuur geschiedt.

Van een anderen kant blijft, na de aantasting door HCl, het percentage bij ca 300° vrij gekomen water hetzelfde (Vergelijk fig. 69 en 70). Wij zullen dit nu verder aantoonen. Onze behandeling met verdund HCl lost een groot deel van het hydrargilliet op, maar laat het goethiet onaangetast.

De analyse van het uittreksel toont dat het HCl van de aangetaste stof 15,2 % Fe_2O_3 en 4,2 % Al_2O_3 in oplossing heeft gebracht.

De analyse bewijst dat het bauxiet 26 % Fe_2O_3 bevat. Dien ten gevolge zou het bauxiet 15,2 % watervrij Fe_2O_3 (oligist) bevatten en 11 % Fe_2O_3 in den vorm van goethiet ($Fe_2O_3 . H_2O$) wat een ontwijking onderstelt van 11 × 18/160 = 1,23 % aan dit mineraal gebonden H_2O.

Fig. 69 toont dat dit ongeveer de hoeveelheid ontweken water is, in het dehydratatie-traject aan het goethiet toegeschreven.

2. Endotherme reacties rondom 450-500° en 550-600°.

Deze reacties zouden slechts aan het boehmiet, het kaoliniet of het diaspoor kunnen worden toegeschreven. Terwille van het geringe gehalte van dit bauxiet aan kiezelzuur, kan men de voornaamste dehydratatie niet aan de ontwijking van het H_2O uit het kaoliniet toeschrijven.

Van een anderen kant bewijzen onze proefnemingen (Fig. 67) dat het diaspoor gedehydrateerd wordt vanaf 550° en niet vanaf 450°.

Overigens bewijzen de proeven, die van mengsels van kaolien en diaspoor genomen werden (Fig. 105), dat het diaspoor gedeeltelijk gedehydrateerd wordt bij een hoogere temperatuur dan het kaolien en de fig. 107 en 108, verkregen voor een mengsel van bauxiet en kaolien, bewijzen dat de hoofdhydratatie van het bauxiet bij een temperatuur geschiedt, die lager is dan de dehydratatietemperatuur van het kaolien onder dezelfde omstandigheden.

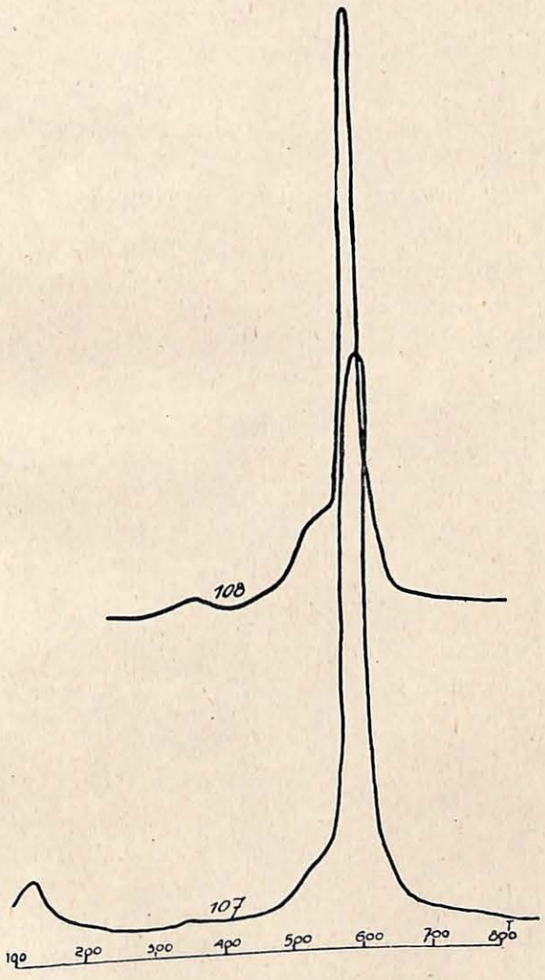


Fig. 107 tot 108.

107. — Mengsel Zettlitzer Kaolien + 10 % R. Bauxiet.
108. — Mengsel Zettlitzer Kaolien + 20 % R. Bauxiet

Ook de dilatometrische kurven, door B. Long (5) opgesteld, toonen dat de voornaamste krimp, die de belangrijkste dehydratatie vergezelt, geschiedt:

voor het boehmiet, van 400 tot 500°;

voor de vette klei van Provins (kaolien), van 500 tot 550°;

voor het diaspoor, van 525 tot 600°.

Deze resultaten stemmen wel overeen met onze eigen proeven en stellen ons, onder zekere voorwaarden, in staat de aanwezigheid te constateeren van de drie lichamen, door het eenvoudige onderzoek der dehydratatiekurve.

Als wij rekening houden met het voorgaande, kunnen wij de hoofdhydratatie, die door onze kurve (Fig. 70) aangeduid wordt, aan de dehydratatie van het boehmiet toekennen, de kleine reactie, die bij 550° begint, aan het kaoliniet en de buiging nabij 600° aan het diaspoor.

2° Het witte bauxiet (Fransch).

De kenmerkende analyse, ons met het monster overgemaakt, vermeldt:

Al_2O_3	60,0
Fe_2O_3	4,5
TiO_2	3,0
SiO_2	17,10
H_2O	15,4

De thermische analyse vertoont dezelfde reacties als voor het roode bauxiet, met uitzondering van de reactie rondom 300°, die afwezig blijft. Verder is de exotherme reactie veel belangrijker, wat te verklaren is door de aanwezigheid van een hoog SiO_2-gehalte (d.i. van het kaoliniet) alsmede, zooals wij verder zullen zien, door de aanwezigheid van diaspoor.

In fig. 71 vindt men de kurve voor dit bauxiet door de thermobalans verkregen.

Evenals voor het roode bauxiet zien wij:

1° Een waterverlies bij 450 en 525° aan het boehmiet toegeschreven;

2° Een verlies van 525 tot 560° te wijten aan het met kaolien gebonden water;

3° Een verlies rondom 575° afkomstig van het diaspoor.

Dit bauxiet verschilt aanmerkelijk van het voorgaande ten gevolge van het groote gehalte aan kaoliniet en diaspoor.

Veronderstelt men, dat al het kiezelzuur aan het kaoliniet gebonden is, dan zou het percentage Al_2O_3, hiermede verbonden, gelijk zijn aan:

$$17,1 \times \frac{102}{120} = 14,4\ \%$$

Van een andere zijde toont de dehydratatiekurve, dat alleen 20 % van het boven 350° ontweken water, d.i. 3 % van de stof, in het diaspoor kan gebonden zijn (dat wil zeggen met 17 % Al_2O_3). Als totaal zal men dus hebben: 17 + 14,4 = 31,4 % Al_2O_3 in den vorm van diaspoor en kaoliniet (1).

Onderzoekt men verder de thermische analyse van het witte bauxiet (Fig. 29), dan bemerkt men een zeer sterke exotherme reactie. Deze reactie, die zich voordoet bij het diaspoor zoowel als bij het kaolien, is, zooals wij aangetoond hebben, te wijten aan de transformatie van het Al_2O_3. Deze transformatie vindt men niet terug bij de thermische analyse van het Al_2O_3-neerslag en ook

(1) Zie ook Deel III, Hoofdstuk III.

niet bij het hydrargilliet. Niettegenstaande het een sterk Al_2O_3-gehalte (57 %) bezit, vertoont het roode bauxiet slechts een zwakke exotherme reactie (Fig. 29). Het schijnt dat het boehmiet, het belangrijkste bestanddeel van het roode bauxiet, geen exotherme reactie vertoont, evenmin als het Al_2O_3-neerslag.

e) *Lateriet (uit Fransch Congo-Anadar).*

Dit monster werd, in den vorm van een dun blaadje, onderzocht door M. De Naeyer, professor aan de Brusselsche Universiteit, die mij attent maakte op de groote hoeveelheid daarin aanwezig hydrargilliet.

Fig. 109 stelt de analyse, door thermobalans verkregen, voor. In de differentiaal-kurve vindt men al de buigingen van het roode bauxiet terug met bovendien de afwijking door het hydrargilliet veroorzaakt, die, zooals te voorzien was, na het optisch onderzoek, bijzonder sterk is.

IJZERHYDRATEN.

Goethiet.

Fig. 27 geeft de thermische analyse van het goethiet van Boignée.

De reactie toont aan, dat de dehydratatie iets beneden 300° aanvangt. De analyse door thermobalans (Fig. 72) bevestigt volkomen dit resultaat, dat ook klopt met de analyses van Posnjak & Merwin (7) evenals met die van andere auteurs ([1]), terwijl de dehydratatie-temperatuur, door Orcel (6) voor het goehiet van Alban de Frayne aangegeven, aanmerkelijk hooger ligt (450°).

([1]) Huttig & Gaiside (4) : 270°; Blanc (2) : 320°

HALLOYSIET VAN ANGLEUR.

De thermische analyse en de gravimetrische analyse vertoonen een groote gelijkenis in gedrag bij verhitting van het Zettlizer kaolien en het halloysiet.

1) Na ontwijking van het door adsorptie gebonden water is de dehydratatie geheel dezelfde als voor het kaolien.

2) De exotherme reactie.

Het is interessant de exotherme reactie der thermische analyse voor het Zettlitzer kaolien en voor het halloysiet van Angleur te vergelijken. Het blijkt dat voor het halloysiet van Angleur deze reactie in twee phasen geschiedt, terwijl dit voor het Zettlitzer kaolien niet het geval is.

Het is echter van belang de kurven in fig. 19 (Deel II, hoofdstuk V) van het Zettlitzer kaolien te vergelijken met de kurven, ook voor dit kaolien, na een voorafgaande verhitting verkregen (Fig. 21). In dit geval constateert men eveneens reacties die in twee phasen plaats grijpen.

Op het eerste gezicht zou men kunnen denken dat men werkelijk met twee verschillende reacties te doen heeft, die men slechts onder zekere voorwaarden afzonderlijk kan opmerken. Men zou, bij voorbeeld, de eerste dezer reacties kunnen wijten aan de omzetting van het Al_2O_3 en de tweede aan de vorming van sillimaniet.

Boven hebben wij aangetoond, door een discussie der resultaten, verkregen door de thermische analyse en door de diëlectriciteitsconstante, dat het sillimaniet slechts gevormd wordt na het verloopen der exotherme reactie.

Dus blijkt, dat men deze verschijnselen kan verklaren, die totnogtoe niet waren opgemerkt, door de hypothese van Insley die aanneemt, (onze voorgaande beschou-

wingen bevestigen deze thesis), dat de exotherme reactie tegengehouden wordt door het kiezelzuur, dat door zijn stijve structuur het Al_2O_3 zoodanig beklemt dat deze omzetting slechts bij een veel hoogere temperatuur kan geschieden. Het is aannemelijk dat voor het halloysiet, waarvoor de auteurs op den hydrogelischen toestand wijzen, de beklemming, door het kiezelzuur uitgeoefend, minder sterk zou zijn en dat daardoor de exotherme reactie bij een lagere temperatuur zou kunnen aanvangen, maar dat zij weerhouden wordt door de sterke krimp (1), die de transformatie van het Al_2O_3 vergezelt ([1]), en dat dus de reactie slechts bij een hoogere temperatuur volledig kan zijn.

Op een analoge manier kan men de resultaten verklaren, die voor het van te voren bij verschillende temperaturen verhitte kaolien verkregen werden.

Opgemerkt dient, dat het kaolien, na de voorafgaande verhitting en vóór de thermische analyse, fijngewreven werd. Dus was de stof niet samengedrukt door de inkrimping, die op de dehydratatie volgt.

Aldus is het mogelijk dat, om deze reden, de reactie beginnen kan bij een lagere temperatuur en dat de inkrimping, door de omzetting van het Al_2O_3 veroorzaakt, dan dezelfde rol als in het halloysiet vervullen kan.

GLIMMER, CALCIET, GIPS.

Op het einde van hoofdstuk V in het IIe Deel werden de resultaten vermeld, die verkregen werden door de thermische analyse van een aantal in de klei aanwezige mineralen.

([1]) Zie fig. 2.

LITERATUUR (Deel III, Hoofdstuk II.)

1. BILTZ & LEMKE. Z. für anorg Chem., **186**, bl. 373.
2. BLANC. Ann. Chim. (**109**) VI, 194; 1926.
3. HACKSPILL & STEMPFEL. Chim. et Indust., num. spéc. Congr., 151-159; 1929.
4. HUTTIG & GAISIDE. Zeitschr. anorg. Chem., **179**, 49; 1929.
5. BERN. LONG. La Céramique, I, Jan. 1933.
6. ORCEL. Congrès Inter. Mines, Metallurgie, Geol., Parijs; 1935.
7. POSNJAK & MERWIN. Amer. Journal (4), **47**, 311; 1910.

HOOFDSTUK III

DE BELGISCHE KLEISOORTEN

A. Algemeene beschouwingen

Rationeele samenstelling

In dit hoofdstuk trachten wij zoo omstandig mogelijk de veschillende onderzochte kleisoorten te beschrijven, door daarbij te steunen op de resultaten in het tweede deel van dit werk aangegeven. Wat de samenstelling der kleisoorten betreft, hebben wij onze conclusies vooral op de dehydratatie van deze materialen gesteund.

Belangrijke resultaten werden verschaft, door de thermische analyse, door de gravimetrische analyse bij geleidelijke verhitting en door de bepaling der diëlectriciteitsconstante.

Wij hebben reeds aangetoond dat de diagrammen der DC, als functie van het percentage H_2O in het residu, bewezen dat de dehydratatie in twee phasen geschiedt die gemakkelijk uit elkaar te houden zijn.

Deze twee phasen komen overeen met kenschetsende kurve-uitwijkingen bij de thermische of gravimetrische analyses.

Wij hebben een aantal kleisoorten onderzocht door middel van de bepaling der DC eenerzijds en de chemische of gravimetrische analyse anderzijds. De resultaten werden vergeleken.

De thermische analyses en de nauwkeurige gravimetrische analyses toonen een haast volkomen analogie

tusschen het Zettlitzer kaolien en vette kleisoorten. Deze zijn:

Het kaolien van « Les Eyzies »;
Het kaolien van Transinne;
Het kaolien Libin D. I.;
De vette klei van Delforge;
De vette klei van Lepage V.;
De vette klei van Celles.

De dehydratatiekurve van deze kaolienen en vette kleisoorten vertoonen slechts twee endotherme reacties. De ééne bij ca 100° veroorzaakt door het vochtverlies, de andere bij ca 500°-550° te wijten aan het verlies van het water der kleisubstantie.

Een enkele vette klei, die van Vaudaigle, vertoont nog, vóór de dehydratatie der kleisubstantie, een uitwijking die rond 475° begint (cf. fig. 45).

Al de potbakkerskleisoorten, die wij bestudeerden, vertoonen, met uitzondering van de potbakkersklei van Andenne, dezelfde uitwijking, die de dehydatatie van het kaoliniet voorafgaat. Het zijn:

De potbakkersklei van Celles;
Die van « Jeune Chenois »;
Die van Welkenraat (de roode, de zwarte en de gele);
Die van St. Ghislain.

Bovendien vindt men, in de dehydratatie--kurven van deze kleisoorten, uitgezonderd in die van Welkenraat, een afwijking omtrent 300°.

De gemeene, of baksteenkleisoorten hebben dezelfde kenmerken en sommige dezer vertoonen bijzondere punten, die wij verder zullen trachten te verklaren.

Volgens de boven vastgestelde indeeling hebben wij de DC-verandering tijdens de dehydratatie bestudeerd.

Van elk der bepaalde kleisoorten werden aldus één of meer variëteiten onderzocht:

1° Onder de kaolien- en vette kleisoorten: het kaolien van « Les Eyzies », de klei van Delforge.

2° Onder de kleisoorten, die vóór de dehydratatie van het kaoliniet een uitwijking vertoonen: de vette klei van Vaudaigle;

3° Onder de soorten van potbakkersklei: die van St. Ghislain.

De verkregen resultaten bevinden zich in de Tabellen 45 tot 48 en in de figuren 95 tot 101 (Zie Deel II. Hoofdstuk VIII).

Vergelijkt men de rechte lijn, die de DC = f(H_2O) in fig. 95 (klei van « Les Eyzies ») aangeeft, met de overeenkomstige lijn, verkregen voor het Zettlitzer kaolien (fig. 89) en voor de klei van Delforge (fig. 97), dan merkt men op dat deze verschillende rechte lijnen dezelfde helling vertoonen. Men mag er uit besluiten dat voor elk dezer kleisoorten het water in de klei op identieke wijze gebonden is.

De overeenkomst der gravimetrische kurven gaat hier gepaard met een moleculaire identiteit. Vergelijkt men echter de lijnen DC = f(H_2O) van de vermelde kleisoorten met die van de klei « Vaudaigle », dan ziet men dat de DC = f(H_2O)-kurve voor deze klei zich anders voordoet.

Deze functie bestaat niet uit twee rechte lijnen, waarvan de benedenvertakking het H_2O aan de kleisubstantie gebonden voorstelt, maar is integendeel uit verschillende deelen samengesteld: één van A tot B (zie fig. 100), de andere van B tot C, van C tot O en van O tot F.

Het verschijnen, in deze kurve, van twee nieuwe trajecten, die de dehydratatie van het kaoliniet voorafgaan,

komen wel overeen met de door de gravimetrische analyse verkregen en boven vermelde resultaten.

Dat de verschillende trajecten naar lagere temperaturen verplaatst zijn is te wijten aan het feit, dat voor de gravimetrische analyse ieder monster van 0° tot 1.000° in 1 uur 30 is verhit, terwijl de monsters waarvan wij de DC bepaalden, een voorafgaandelijke verhitting van 20 uren bij verschillende temperaturen hadden ondergaan.

Voor die kleisoorten, waarvan de inzinking bij ca 475° (in de kurve der gravimetrische analyse), niet heel sterk is, bemerken wij op de DC = f(H_2O)-kurve dat EF dezelfde helling als die van het kaolien vertoont.

Voor de klei van St. Ghislain vertoont de DC = f(H_2O)-kurve (zie fig. 101, Deel II, Hoofdstuk VIII) vier phasen:

AB vochtverlies;

BC waterverlies, dat met een DC-verhooging gepaard gaat, wat abnormaal schijnt, maar toch kan worden uitgelegd door de dehydratatie van het goethiet, dat zich in electrisch geleidend Fe_3O_4 omzet (8);

CD geeft hetzelfde verschijnsel weer, dat in CE voor de « Vaudaigle »-kurve werd opgemerkt.

DE waterverlies der kleisubstantie.

De conclusie, die uit voorgaande beschouwingen kan getrokken worden, is, dat men door de eenvoudige gravimetrische kurven gemakkelijk resultaten kan verkrijgen, die overeenkomen met die door de DC-bepaling verkregen en dat de inzinking, die de gravimetrische analyse vóór het waterverlies van het kaolien aanwijst, werkelijk te wijten is aan de dehydratatie van een verbinding, waarin het water op een andere wijze gebonden is dan in de kleisubstantie.

Bij de beschouwing der kurven van de gravimetrische analyse, bemerken wij, in ieder van hen, een aantal inzinkingen die overeenkomen met H_2O-ontwijkingen. De inzinkingspunten vindt men gedeeltelijk bij ieder der onderzochte kleisoorten weer.

Tabel 51 vermeldt de temperaturen waarbij zich deze reacties voordoen.

TABEL Nr 51

Benamingen	250°	300°	450°	500-550°	550-600°	700-750°
Kaolien v. Transinne	—	—	—	×	—	×
Libin D I	—	—	—	×	—	×
Delforge	—	—	—	×	—	—
Delforge (*) (na aantasting)	—	—	—	×	—	—
Vaudaigle	—	—	×	×	—	—
Lepage V	—	—	—	×	—	—
Vette klei v. Celles	—	—	—	×	—	×
Andenne	—	—	—	×	—	×
Jeune Chenois	×	×	×	×	—	×
Ptb.klei v. Celles	—	×	(400°)	—	—	—
St-Ghislain	270°	375°	×	×	—	—
Welkenraat (zwarte)	—	—	×	×	—	—
Welkenraat (roode)	—	—	×	×	—	—
Welkenraat (gele)	—	—	×	×	—	—
Bernissart	—	×	×	×	—	—
Schepdaal	×	×	×	×	×	×
Tielrode	×	×	×	×	—	×
Terhagen (blauwe)	—	×	×	×	—	—
Terhagen (grijze)	—	×	—	×	—	—
Chièvres	—	×	×	×	—	—
Hermalle	—	×	×	×	—	×

(*) Deze klei had de aantasting door HCl ondergaan als in Deel II, hoofdstuk IV, vermeld.

Een kruisje duidt aan dat voor de onderzochte klei de reactie, waarvan de temperatuur bovenaan de tabel opgegeven is, werkelijk plaats grijpt. Er werd geen rekening gehouden met de waterontwijking bij ongeveer 100°, die men bij al de onderzochte kleisoorten terugvindt.

Tabel nr 52, die de voortzetting van de voorgaande is, werd opgesteld voor een aantal mengsels van kaolien met aan verschillende behandelingen onderworpen materialen.

TABEL Nr 52

Benaming	275°	300°	450°	500-550°	550-600°
1. Wit Bauxiet	—	—	×	×	×
2. Rood Bauxiet	—	×	×	×	—
3. Id. (na aantasting)	—	×	×	×	—
4. Lateriet (Fr. Congo)	×	325°	×	×	—
Mengsels :					
6. Zettlitz + 10 % rood Bauxiet	—	×	×	×	—
7. Id. + 20 % id.	—	×	×	×	—
8. Id. + 10 % gibbsiet	×	400°	×	×	—
9. Id. + 10 % id. (na aantasting (*)	×	400°	475°	×	—
10. Id. + 10 % Goethiet.	—	×	—	×	—
11. Id. + 10 % id. (na aantasting)	—	×	—	×	—
12. Id. + 10 % diaspoor	—	—	—	×	×
13. Zettl. + hydr. + Goeth.	—	350°	—	×	—

(*) De reactie bij 275° is veel zwakker dan bij nr 8.

Het zijn mengsels van Zettlitzer kaolien met diaspoor, gibbsiet of bauxiet; alsmede een mengsel van kaolien, goethiet en gibbsiet.

Sommige dezer mengsels zijn behandeld met HCl op de manier in het IIe Deel, Hoofdstuk IV aangeduid.

Deze mengsels vertoonen ook de meeste uitwijkingen, die in Tabel 51 voor de Belgische kleisoorten werden opgeteekend.

Tabel 52 geeft aanleiding tot de volgende opmerkingen:

1° Reactie bij 275°.

Het lateriet van Fransch Congo vertoont een zeer sterke reactie bij 250° (Fig. 109). Wij vermeldden reeds dat deze reactie moet toegeschreven worden aan het waterverlies van het hydragilliet. Dezelfde kenmerkende reactie heeft plaats voor nr 8 van Tabel 52 (Fig. 110) d.i. voor een mengsel van Zettlitzer kaolien + 10 % gibbsiet. Laat ons opmerken dat deze reactie ook doorgaat voor nr 9 (Fig. 111), d.i. voor hetzelfde mengsel, maar behandeld met HCl op de manier aangeduid in Deel II, Hoofdstuk IV.

De omvang der reactie is verminderd; dit is te wijten aan het door HCl in oplossing brengen van een deel hydrargilliet. De analyse van de oplossing heeft bovendien bewezen dat het mengsel 4,7 % Al_2O_3 verloren heeft, terwijl, onder dezelfde voorwaarden, het kaolien er slechts 2,4 % verliest (Zie Deel II, Hoofdstuk IV, Tabel 32).

2° Reactie bij 300°.

Dit is de kenmerkende reactie der mengsels Zettlitzer kaolien + goethiet (Nrs 10 en 11). Op te merken valt dat, volgens fig. 106 en 107, de omvang der dehydratatie voor deze mengsels dezelfde is, zoowel vóór als na de behandeling door HCl. Zoo men de verhouding van het waterverlies tusschen 275 en 450° en dit boven 450° in beide gevallen vergelijkt, verkrijgt men juist het-

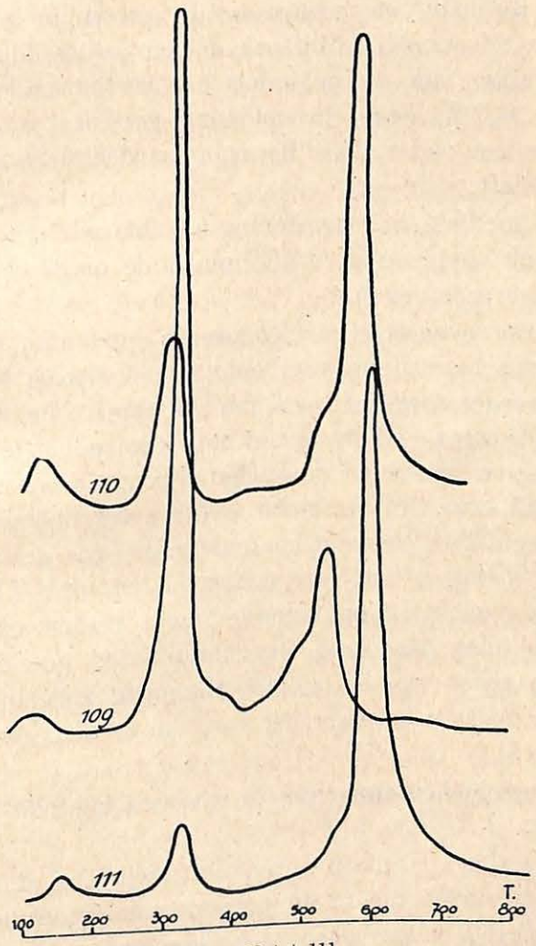


Fig. 109 tot 111.

109. — Lateriet (Fransch Congo).
110. — Mengsel Zettl. Kaolien + 10 % Goethiet (I).
111. — Mengsel Zettl. Kaolien + 10 % Goethiet (II).

zelfde resultaat, wat bewijst dat de verhouding goethiet-kaolien onveranderd blijft na de aantasting door HCl. De analyse van de oplossing bewijst bovendien, dat slechts 0,5 % Fe_2O_3 in oplossing getreden is, terwijl het kaolien onder dezelfde voorwaarden 0,25 % verloren heeft.

Het goethiet, in tegenstelling met het gibbsiet, is dus practisch onoplosbaar in HCl onder de omstandigheden van onze proefneming.

Deze proeven bewijzen, zooals wij opmerkten, dat, bij het roode bauxiet bij voorbeeld, de uitwijking bij 300° moet worden toegeschreven aan het waterverlies van het goethiet; want, indien zij aan het hydrargilliet te wijten was, moest zij minder geworden zijn na de behandeling met HCl, wat niet het geval is (vergelijk de kurven in fig. 69 en 70). Wanneer het anderzijds waar is, dat door de aantasting belangrijke hoeveelheden ijzer (15,2 % van het gewicht) in oplossing gebracht werden, dan kunnen die niet toegekend worden aan het goethiet; zij moeten zeker van het oligist afkomstig zijn. In dezen vorm immers is het ijzer het meest in de bauxieten aanwezig (5).

3° Onderscheid tusschen de reacties bij 275° en die bij 300°.

Aangezien deze twee reacties zich zoo dicht bij elkaar bevinden op de temperatuurschalen, is het dikwijls moeilijk ze van elkaar te onderscheiden. Orcel heeft zelfs beweerd, en niet ten onrechte, dat de thermische analyse (door middel van het apparaat van Saladin) niet toelaat het onderscheid te registreeren.

Om aan te toonen dat, door de nauwkeurige gravimetrische analyse, het nochtans in zekere gevallen mogelijk is, dit onderscheid op te merken, hebben wij,

op Fig. 107, die een mengsel van Zettlitzer kaolien en goethiet beschrijft, de kurve overgebracht van Fig. 111, die het hydrargilliet volgt in het mengsel Zettlitz + hydrargilliet. Deze kurve is als stippellijn uitgezet.

Van een anderen kant hebben wij rechtstreeks kunnen bevestigen, dat de onderscheiding mogelijk is, door een mengsel te behandelen van Zettlitzer kaolien, hydrargilliet en goethiet. De kurve in fig. 112 laat ons zien dat de dehydratatie tusschen 275° en 425° in twee phasen geschiedt: de ééne, die bij 275° aanvangt, wordt door het hydrargilliet verwekt, de tweede door het goethiet. Men ziet echter dat de temperatuur van het begin der dehydratatie van deze tweede reactie omhoog gegaan is, wat overigens algemeen geschiedt wanneer de reacties bij dicht bij elkaar gelegen temperaturen plaats grijpen.

Men mag dus besluiten dat, door de gravimetrische analyse, zooals wij ze aanwendden, het mogelijk is, de aanwezigheid van het hydrargilliet of het goethiet, of zelfs van deze twee mineralen gelijktijdig in een kleisoort te openbaren. Bovendien kan men, in geval van twijfel, de aantasting door HCl toepassen en van het residu de gravimetrische analyse herhalen. Het belang der reactie door het goethiet veroorzaakt, blijft onveranderd, terwijl alleen die, aan het hydrargilliet te wijten, van haar belang verloren heeft.

1° Reactie bij ca 450°.

Zooals wij boven aantoonden is het de kenschetsende reactie van het bauxiet, die moet toegeschreven worden aan de dehydratatie van dit $Al_2O_3 . H_2O$, dat door Boehm als bauxiet werd aangewezen en dat, op voorstel van De Lapparent thans den naam van boehmiet draagt.

Deze kurve-uitwijking, die niet gewijzigd wordt door de behandeling met HCl, wordt teruggevonden in het

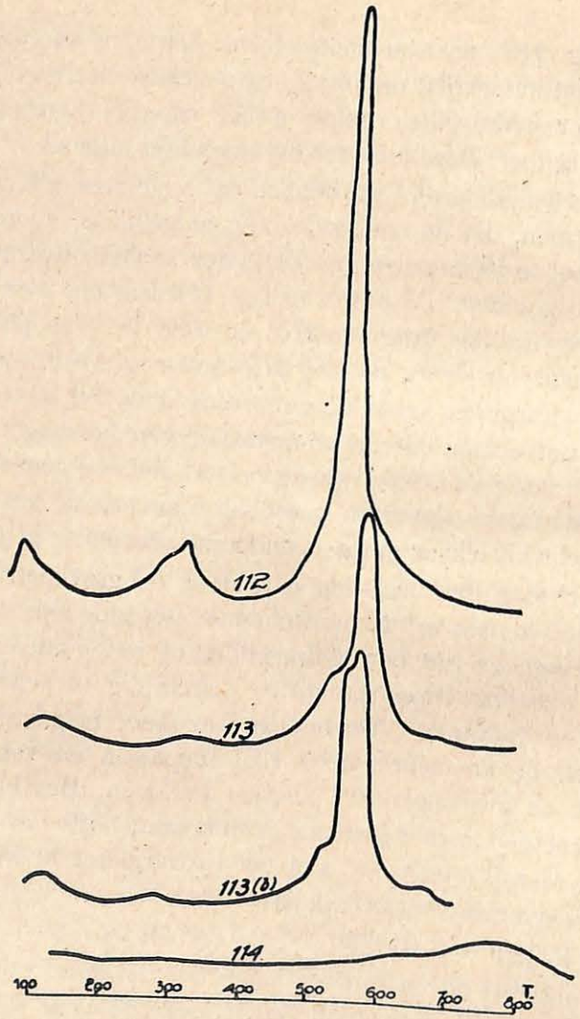


Fig. 112 tot 114.

112. — Mengsel: Gibbsiet, Goethiet, Zettlitzer Kaolien.
113. — Mengsel: Zettlitzer Kaolien, Kwarts, Bauxiet.
113*b*. — Klei van Thysville.
114. — Pyrophilliet.

lateriet uit Fransch Congo en ook (hoewel in geringe mate) in het witte bauxiet. Dezelfde uitwijking stippen wij aan bij tal van Belgische kleisoorten en zij is vooral merkwaardig bij die van Welkenraat (zie fig. 57, 58, 59).

Om de analogie tusschen de in de Belgische kleisoorten opgemerkte uitwijkingen en de voornaamste dehydratatie van het roode bauxiet aan te toonen, hebben wij mengsels bereid van rood bauxiet en Zettlitzer kaolien (Fig. 107 en 108).

Fig. 113 doelt op een mengsel van rood bauxiet, kaolien en kwarts, in zoodanige verhouding, dat het gehalte Al_2O_3 en H_2O ongeveer hetzelfde is als voor verschillende kleisoorten. Het blijkt dat er een voldoende gelijkenis bestaat om te doen veronderstellen dat b.v. de klei van Welkenraat, en vele andere soorten, een $Al_2O_3 . H_2O$ bevatten, waarvan de dehydratatie-temperatuur dezelfde is als die van het boehmiet.

Het onderzoek der verhouding

$$\frac{H_2O}{Al_2O_3}$$

die voor deze kleisoorten beneden 1,75 blijft, liet reeds toe te besluiten, dat er in de klei, nevens de kleisubstantie, een Al_2O_3-verbinding aanwezig is, die geen kaolien is, en waarvoor de verhouding

$$\frac{H_2O}{Al_2O_3}$$

zeker kleiner is dan 1,75.

Deze Al-verbindingen zouden of gehydrateerde Al-silicaten met 1 mol. H_2O of $Al_2O_3 . H_2O$ kunnen zijn. Ries (7*bis*, bl. 75-82) geeft de lijst en de chemische

analyse van deze mineralen op. Alleen heeft pyrophilliet een verhouding

$$\frac{H_2O}{Al_2O_3} < 1,75.$$

Onze keus is dus tusschen pyrophilliet en een $Al_2O_3 . H_2O$ beperkt.

Verder zullen we de reden aanhalen, die ons de aanwezigheid van pyrophilliet doet verwerpen.

Soortgelijke overwegingen hebben tal van auteurs (5) er toe gebracht de aanwezigheid van diaspoor, $Al_2O_3 . H_2O$, aan te nemen. Onze kurve (Fig. 105), die verkregen werd voor een mengsel van Zettlitzer kaolien en diaspoor, bewijst dat het diaspoor gedehydrateerd wordt na, en niet vóór het kaoliniet, wat in de meeste door ons onderzochte kurven de aanwezigheid van diaspoor doet verwerpen.

Andere auteurs, die van dezelfde gegevens uitgaan, hadden de aanwezigheid van $Al_2O_2 . H_2O$ in zekere kleisoorten vermeld, zonder aan te duiden tot welke variëteit van hydraten het behoort ([1]). Voor vele kleisoorten blijkt ook de aanwezigheid van $Al_2O_3 . H_2O$ uit het onderzoek der enkele verhouding

$$\frac{Al_2O_3}{H_2O}.$$

([1]) Na zijn studie van een klei van Thysville, die 36,4 % Al_2O_3 en 7,6 % H_2O bevat, (d.i. een moleculaire verhouding $H_2O/Al_2O_3 = 1,18$, wat aanmerkelijk beneden 1,75 ligt) besluit N. de Dorlodot tot de aanwezigheid in deze klei van 26,4 % $Al_2O_3 . H_2O$ en 7,4 % kaoliniet. De kurve van fig. 113 toont dat voor deze klei, (waarvan het monster, dat wij onderzochten, ons welwillend overhandigd werd door M. Lepersonne, overste bij den dienst der geologische wetenschappen in het Museum te Tervuren), de dehydratatie boven 400° in drie phasen geschiedt, die respectievelijk beginnen bij 475°, 550° en 575° en kunnen toegeschreven worden aan de aanwezigheid van boehmiet, kaoliniet en diaspoor.

Men kent slechts twee variëteiten van $Al_2O_3 . H_2O$, het $\alpha Al_2O_3 . H_2O$ en het $\gamma Al_2O_3 . H_2O$. De overige beschouwingen toonen dat alleen de aanwezigheid der tweede variëteit aannemelijk is. Een andere reden, die voor de aanwezigheid van een $\gamma Al_2O_3 . H_2O$ pleit, is, dat men reeds lang opgemerkt heeft, dat voor vele gewone kleisoorten de exotherme reactie der thermische analyse zeer gering is.

Brown & Montgomery (3) zagen reeds in den omvang der exotherme reactie een bewijs van « zuiverheid ». Daar de vermindering in den omvang der reactie veel sterker is dan de vermindering in het gehalte aan Al_2O_3 liet voorzien, besluiten deze auteurs er uit dat de onzuivere kleisoorten hoofdzakelijk een andere samenstelling hebben dan de vette kleisoorten.

Onze conclusies bevestigen de voorspellingen dezer auteurs en wij kunnen de sterke vermindering der exotherme reactie van de zoogenaamde « gemeene » kleisoorten uitleggen door de aanwezigheid van een $\gamma Al_2O_3 . H_2O$ dat, zooals wij vermeldden bij de vergelijking van de resultaten verkregen voor het witte en het roode bauxiet, geen exotherme omzetting bij 925° vertoont. Niettegenstaande hun tamelijk groot gehalte aan aluminiumoxyde, vertoonen zekere kleisoorten zooals de klei van Welkenraat, de klei van Tielrode, de klei van S. Ghislain, enz. slechts een zeer kleine exotherme reactie. Dezelfde beschouwingen stellen ons in staat de aanwezigheid te ontkennen van een aanzienlijke hoeveelheid pyrophilliet $4SiO_2 . Al_2O_3 . H_2O$, waarvoor de verhouding

$$\frac{Al_2O_3}{H_2O}$$

dezelfde zou zijn als voor $Al_2O_3 . H_2O$, want deze mine-

ralen (zie fig. 30) vertoonen ook een exotherme reactie bij ongeveer 900°.

Om de aanwezigheid van dit mineraal te kunnen aanvaarden, zou er overigens een belangrijk waterverlies bij ± 700° moeten geschieden, wat voor geen enkele der door ons onderzochte kleisoorten het geval is. Voor een enkele kan men echter een licht gewichtsverlies bij deze temperatuur opmerken.

2° Reacties bij 550°, 600°, 700-750°.

Uit deze discussie, en uit die bij de studie van het bauxiet ontwikkeld, volgt: dat bij 550° de dehydratatie van het kaolien en bij 600° de dehydratatie van het diaspoor intreden. De thermische analyse (Fig. 30) toont dat bij 700-750° de dehydratatie van het pyrophilliet plaats grijpt.

Uit het voorgaande kan men in het kort besluiten, zoowel uit de bepaling van de DC als uit de gravimetrische analyse, als uit de thermische analyse, dat een groot aantal Belgische kleisoorten waarschijnlijk een aanzienlijke hoeveelheid $\gamma Al_2O_3 . H_2O$ bevatten.

Een groot gedeelte van het kiezelzuur in de verschillende kleisoorten zou niet aan de klei gebonden zijn maar ermee vermengd.

Door de gravimetrische analyse is het ook mogelijk het hydrargilliet, het goethiet, de kleisubstantie, het diaspoor en het pyrophilliet te bepalen.

* * *

Het onderzoek der resultaten voor elk der bestudeerde kleisoorten zal het mogelijk maken, in de volgende paragraaf, de boven verkregen resultaten op bijzondere gevallen toe te passen.

B. Kort overzicht van de kenmerken der onderzochte kleisoorten

Bjzondere conclusies voor elk dezer

a) *KAOLIENSOORTEN.*

De kaoliensoorten uit de Ardennen, die door ons onderzocht werden komen uit de groeven van Transinne en Libin. Het zijn verweeringsproducten waarvan de moederrots het « arkoze » is.

1. Transinne (vette klei).

Dit materiaal is een ruw kaolien, dat voortkomt uit de groeven der « Société des gisements de Transinne ». Naar de opgaven dezer maatschappij is de samenstelling van dit kaolien gelegen tusschen de volgende analyses I en II:

	I	II
Vochtigheid	4,36	5,58
Gloeiverlies	5,28	3,79
SiO_2	67,2	75,2
Fe_2O_3	1,97	1,6
Al_2O_3	28,11	18,0
CaO-MgO	sporen	sporen
Smeltpunt	1.580-1.610°	1.610-1.630°

Het door ons onderzocht monster had:

Gloeiverlies	5,5
Fe_2O_3	0,3
SiO_2	66,1
Al_2O_3	24,3

Dehydratatie:

De kurve Saladin - Le Chatelier (Fig. 26) en de differentiaalkurve, voortkomend uit de gravimetrische analyse (Fig. 41), zijn wel die van het kaolien. Slechts één anomalie kan er in aangetoond worden: n.l. een tamelijk groote zwelling rond 700° (Fig. 45). Deze zwelling kan toegeschreven worden aan de dehydratatie van het pyrophilliet of van glimmer (9).

Densiteit: 2,774.

Korrelgrootte. Dit kaolien, dat ter plaatse uit de ontleding van arkoze is voortgesproten, heeft geen vervoer ondergaan, wat zijn gehalte aan korrels kleiner dan 0,5 μ verklaart (Cf. Fig. 6). Zooals wij vermeldden is de oplosbaarheid in HCl er door verminderd.

2. Libin D. I.

Dit behoort tot dezelfde formatie als het voorgaande kaolien. Het onderzochte monster had reeds een voorafgaande zuivering door uitwassching ondergaan en was ons bezorgd door de N. V. Fontaine-Mahaye te Libin.

De samenstelling dezer stof is tamelijk veranderlijk maar volgens de gebruikers benadert zij de volgende analyse:

Gloeiverlies	5,65
SiO_2	64,84
Al_2O_3	26,4
Fe_2O_3	0,64
CaO	0,15
MgO	0,29
Alcaliën	2,0

Het monster van zeer goede hoedanigheid, dat wij onderzochten, leverde ons:

Gloeiverlies	6,5
Al_2O_3	32,02
FeO_3	0,7

Dehydratatie.

Deze had plaats op dezelfde wijze als bij voorgaand kaolien. De fig. 26 en 46 geven respectievelijk de resultaten der thermische en gravimetrische analyses.

Korrelgrootte.

De kurve k = f(gewicht percentage) toont dat dit kaolien meer fijne bestanddeelen bevat dan dat van Transinne, al heeft het denzelfden oorsprong. Dit komt voort uit het feit, dat dit kaolien een uitwassching heeft ondergaan en een groot deel der zwaardere bestanddeelen verloren heeft.

b) *VETTE KLEI.*

Deze kleisoorten komen uit de groeven van Andenne die, volgens Marlière (7), tot de zanden van Boncelles (oligocelen) behooren.

1. Delforge.

Dit is een vette klei [1] met de volgende samenstelling:

H_2O	12,3
SiO_2	50,0
Al_2O_3	33,04
FeO_3	2,85

Zooals wij in de inleiding van dit hoofdstuk aanstipten is deze klei echt kaolinisch [2], wat bij een

(1) Deze klei, alsmede een groot aantal kleisoorten van Andenne, werd ons bezorgd door de firma T. P. B. G. van Andenne.

(1) Zie kurve DC = f(H_2O), fig. 87.

eerste onderzoek reeds blijkt uit het hooge H_2O-gehalte.

Wij toonden ook dat de thermische analyse (Fig. 23) en de gravimetrische analyse (Fig. 43) kurven leveren, welke die van het kaolien dicht benaderen.

Densiteit: 2,602.

Korrelgrootte. Van alle soorten, die we onderzocht hebben, is deze klei het rijkst aan fijne bestanddeelen. Fig. 7 duidt aan, dat 86 % van de stof bestaat uit korrels kleiner dan 0,5 μ.

Vroeger ([1]) vermeldden wij, dat het percentage Al_2O_3 door HCl in oplossing gebracht tijdens de aantasting, volgens de methode in (Deel II) Hoofdstuk IV beschreven, voor een groot aantal kleisoorten evenredig is met het gehalte aan korrels, die kleiner zijn dan 0,5 μ. De « Delforge » is de klei waarvoor het percentage Al_2O_3 door HCl in oplossing gebracht, het aanzienlijkste is. Om duidelijk aan te toonen dat het in oplossing gebrachte Al_2O_3 niet evenredig is met het gehalte aan allophanoïden, hebben wij het residu, dat een behandeling met HCl had ondergaan, aan het onderzoek met de thermobalans onderworpen. De verkregen kurve gelijkt sterk op die welke vóór de behandeling verkregen was; alleen een deel van de kleisubstantie schijnt in oplossing gebracht te zijn.

2. Vaudaigle (vette klei).

De chemische analyse van deze bij 70° gedroogde klei gaf:

H_2O	8,6
SiO_2	65,9
Al_2O_3	25,3
Fe_2O_3	1,5

Densiteit: 2,626.

([1]) Conclusie: Deel II, Hoofdstuk IV.

Korrelgrootte: Ook deze klei bevat een hoog percentage fijne bestanddeelen (64 % van haar gewicht bestaat uit korrels die kleiner zijn dan 0,5 μ).

Fig. 7 geeft de kurven van de vette kleisoorten en men kan opmerken dat deze kleisoorten zich door een uiterste fijnheid onderscheiden.

Diëlectriciteitsconstante:

Fig. 100 en Tabel 47 geven de betrekking tusschen de DC en het H_2O percentage voor deze klei. Fig. 99 geeft de kurven der DC en het H_2O-percentage als functie van de temperatuur.

De kurve van fig. 100 leert dat de dehydratatie in drie phasen geschiedt:

1° het vochtverlies dat, evenals voor het kaolien, een ploselingen val der DC verwekt.

2° Van 294° tot 350° geschiedt (zie boven) de dehydratatie van het goethiet, die vergezeld gaat van de vorming van electrisch geleidend Fe_3O_4. Dit verschijnsel gaat gepaard met het verlies der laatste sporen adsorptiewater. Eenerzijds zou men dus een stijging der DC, die voortvloeit uit het ontstaan van een electrisch geleidend bestanddeel, moeten vaststellen, anderzijds zou de DC verder moeten verminderen. Dit verklaart waarom, in tegenstelling met wat voor het kaolien geschiedt, het punt C niet op de verlenging van AB ligt. De rechte lijn BC is een resultante der twee acties (verschijning van Fe_3O_4, dehydratatie).

3° Het punt D (Fig. 100) ligt niet op de verlenging van EF zooals dit voor het kaolien het geval is. Verder kruisen de lijnen CD en EF boven 440° in het punt O, dat nabij het begin der dehydratatie van het kaolien ligt. Het waterverlies tusschen D en O is veel grooter dan voor het kaolien, wat goed overeenkomt met het-

geen wij door de gravimetrische analyse in dit temperatuurstraject hebben vermeld.

De helling van DO is geheel anders dan die van OF. De dehydratatie in dit traject is te wijten aan de dehydratatie van een stof, die geen kleisubstantie is. Op grond van onze vorige discussies [1] schrijven wij deze toe aan de ontwijking van het aan een $Al_2O_3 . H_2O$ gebonden water.

4° De rechte lijn OEF heeft dezelfde helling als die van het kaolien. Wij kennen dus het waterverlies in dit traject aan de dehydratatie van de kleisubstantie toe.

Gravimetrische analyse:

Fig. 45 stelt deze analyse voor en fig. 46 geeft dezelfde kurve voor dezelfde stof nadat ze door HCl was aangetast.

De twee kurven vertoonen een zwelling vóór de dehydratatie van de kleisubstantie, dat is de dehydratatie, die samenvalt met die van het traject DO in fig. 100. Men merkt echter op, dat de dehydratatie-trajecten sterker uit elkaar liggen na de aantasting dan er vóór. Men kan dit feit toeschrijven aan het in oplossing brengen van de fijnste kaolienkorrels, die, volgens Pukall, Koerner & Salmang, bij de laagste temperatuur ontleden.

Deze hypothese wordt gestaafd door de resultaten in Tabel 32 en fig. 12 uitgedrukt. Het punt waardoor het Zettlitzer kaolien voorgesteld wordt, bevindt zich op dezelfde rechte lijn als de punten der zuivere kaoliensoorten. De aanwezigheid van een $Al_2O_3 . H_2O$ wijzigt dus de verhouding niet van het in oplossing gebrachte Al_2O_3 tot den graad der korrelfijnheid van de klei.

(1) Deel III, Hoofdstuk III, A.

Het blijkt aus dat het $Al_2O_3 . H_2O$ zelf niet aangetast wordt.

Opmerking. — Er dient op gewezen, dat, na de dehydratatie, de DC van de klei van « Vaudaigle » 6,5 bedraagt tegenover 6 voor het Zettlitzer kaolien en voor het kaolien van « Les Eyzies », en dit niettegenstaande de aanwezigheid van een groote hoeveelheid vrij kiezelzuur (DC = 4) die de gemiddelde DC zou moeten doen dalen. De hoogere waarde, voor de Vaudaigle verkregen, moet toegeschreven worden aan de aanwezigheid van geleidend Fe_3O_4 en ook eenigszins van vrij Al_2O_3 (DC = 9,7).

Berekening van het gehalte aan kaolien en boehmiet

De chemische analyse geeft Al_2O_3 = 25,3 en H_2O = 8,6 wat 27,7 % Al_2O_3 t.o.v. het gegloeide product beteekent. Het percentage ontweken water boven 350° (zie fig. 100), d.i. na de dehydratatie van het goethiet, bedraagt 8,1.

Dus is de verhouding

$$\frac{\% \ Al_2O_3}{\% \ H_2O} = \frac{27.7}{8.1} = 3.42$$

Voor het kaolien is zij

$$\frac{1 \text{ mol. } Al_2O_3}{1.75 \text{ mol. } H_2O} = \frac{102}{31.5} = 3.24$$

Deze verhoudingen toonen aan dat de vette klei Vaudaigle een overmaat Al_2O_3 bevat, t.o.v. de theoretische samenstelling der kleisubstantie.

Het punt C geeft het einde der dehydratatie van het goethiet aan en het begin der phase CO. Verbindt men

de punten C en D, alsmede de punten E en F en trekt men ze door, dan bevindt zich het snijpunt in O.

Het percentage ontweken water boven O is 7,4.

Het percentage ontweken water tusschen C en D is 0,7.

Totaal: 8,1

Zoo men aanneemt dat 7,4 % H_2O werkelijk het kleisubstantiewater is en 0,7 dat van het boehmiet, dan ware het percentage:

$$0{,}7 \times \frac{102}{18} = 3{,}96\ \%\ Al_2O_3 \quad \text{in den vorm van } \gamma\, Al_2O_3.H_2O$$

$$7{,}4 \times \frac{102}{31{,}5} = 24\ \% \quad Al_2O_3 \text{ in de kleisubstantie}$$

Totaal: 27,96 %

Dit komt uitstekend overeen met het resultaat door de elementaire analyse verkregen (27,7 %).

Rationeele Analyse.

Uit het voorgaande kan men de rationeele analyse der klei Vaudaigle afleiden:

1° Watervrij Fe_2O_3 (oligist): 0,35 % oplosbaar in HCl (Tabel 32); Fe_2O_3 in den vorm van goethiet: 1,35 % of 1,5 % goethiet ($Fe_2O_3 . H_2O$);

2° Al_2O_3 als $\gamma Al_2O_3 . H_2O$: 3,96 % berekend t.o.v. het gegloeide product d.i. 3,64 % naar het bij 70° gedroogde product, of 4,28 % $Al_2O_3 . H_2O$.

Al_2O_3 in den vorm van kleisubstantie, 24 % t.o.v. het gegloeide product, d.i. 22 % t.o.v. het bij 70° gedroogde product.

3° SiO_2. Uit het 2° kan men het aan het kaolien gebonden SiO_2-percentage afleiden:

$$22 \times \frac{120}{102} = 25{,}9\ \%$$

Het percentage vrij kiezelzuur zal dus zijn

$$65{,}9 - 25{,}9 = 40.$$

En de rationeele analyse zal geven:

H_2O (adsorptie en vochtigheid) . .	1,1
Goethiet ($Fe_2O_3.H_2O$)	1,5
Oligist (Fe_2O_3)	0,35
$\gamma\ Al_2O_3.H_2O$	4,28
Kleisubstantie ($2SiO_2.Al_2O_5.1{,}75H_2O$)	54,5
Vrij kiezelzuur (SiO_2...)	40,0
	101,4

3) Vette klei van Celles.

De elementaire scheikundige analyse geeft op:

H_2O	8,58
Al_2O_3	28,01
Fe_2O_3	1,35

Densiteit: 2,645.

Korrelgrootte: Deze klei bevat 50 % korrels die kleiner zijn dan 0,5 μ.

Dehydratatie:

De kurven, door thermische en gravimetrische analyses verkregen, toonen de analogie tusschen deze klei en die van Delforge.

Haar oplosbaarheid door HCl en haar fijnheid zijn geringer. De verhouding

$$\frac{Al_2O_3}{H_2O} = \frac{1}{1{,}75}$$

leidt tot een H_2O-gehalte van 8,6, dat het ware H_2O-percentage dicht nabij komt. Deze klei is dus wel kaolinisch.

4. Lepage V (1).

De elementaire scheikundige analyse vermeldt:

H_2O	11,56
Al_2O_3	30,85
Fe_2O_3	0,63

Densiteit: 2,571

Deze klei bezit een sterke plasticiteit; haar fijnheid is zeer groot en komt die van Delforge nabij. De berekening van het aan Al_2O_3 gebonden water, in de veronderstelling dat deze aarde kaolinisch is, zou leiden tot:

$$\% \, H_2O = 30{,}85 \times \frac{1{,}75 \times 18}{102} = 9{,}5 \, \%$$

d.i. een gehalte dat beneden 11,56 % blijft.

De klei is kaolinisch, want men mag aannemen dat er 2 % water in geadsorbeerd is dat vóór de ontledingstemperatuur van $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ontwijkt. De hypothese wordt gestaafd door een onderzoek van fig. 47, die de groote hoeveelheid door adsorptie gebonden water aantoont en de afwezigheid van iedere ontwijking, dadelijk vóór de ontleding van het kaolien.

De aanzienlijke hoeveelheid adsorptie-water is door de uiterste korrelfijnheid van deze klei te verklaren.

Zooals voor de klei van Delforge, werd overgaan tot een gravimetrische analyse (Fig. 48) van het residu, dat een aantasting door HCl had ondergaan. Zooals voor deze klei is de verkregen kurve vrij gelijk aan de eerste.

(1) Deze klei werd ons bezorgd door de firma Lepage te Andenne.

c) *POTBAKKERSKLEI.*

In deze reeks hebben wij in 't algemeen de kleisoorten gerangschikt, die gemakkelijker smelten dan de vette klei (smeltpunt beneden 1.650°).

Wij hebben hier de gegevens verzameld voor de kleisoorten van verschillende herkomst, die niet alleen voor het vervaardigen van kroezen maar ook voor het bakken van vuurvaste steenen van geringe en middelmatige hoedanigheid gebezigd worden.

Zooals het voorwoord vermeldt, steunen wij hierbij op de inlichtingen ons door de gebruikers gegeven, die ons deze aarden ter hand stelden (1).

Zoo wij deze rangschikking aanvaardden dan was het, zooals wij het zullen aantoonen, omdat zij samenvalt met verschillen van denzelfden aard in de physische en chemische eigenschappen der onderzochte kleisoorten (met uitzondering van de potbakkersklei van Celles) (2).

Voor de vette klei overtreft het Al_2O_3-percentage 25 % (zie Tabel 7). Voor de potbakkersklei is het percentage Al_2O_3 begrepen tusschen 20 en 25 %, uitgezonderd voor de klei van St. Ghislain, die door den gebruiker « magere » genoemd wordt en die 16,5 % Al_2O_3 bevat.

Deze klei heeft een geringere korrelfijnheid dan de vette.

De kurven (Fig. 7) van hoofdstuk III stellen vast, dat de als « vette » aangeduide kleisoorten, die voor het bakken van vuurvaste steenen van goede hoedanigheid gebruikt worden, een kenschetsende korrelfijnheid bezit-

(1) De monsters van potbakkersklei van Celles, Andenne, Jeune-Chenois, die in deze paragraaf onderzocht worden, komen voort uit het Andenne-bekken en werden ons door de firma T. P. B. G. geleverd.

(2) Deze klei wordt ten onrechte « potbakkersklei » genoemd.

ten, daar 50 % van het gewicht der stof bestaat uit korrels die kleiner zijn dan 0,5 μ. Voor de zoogenoemde potbakkerskleisoorten blijft dit percentage beneden 50, en is begrepen tusschen 45 en 21 %. Deze klei, zooals wij verder zullen aantoonen, vertoont een grootere verscheidenheid in de samenstelling en verwijdert zich nog meer dan de « vette Vaudaigle » van het « kaolinisch » type.

1. Potbakkersklei van Celles.

Elementaire scheikundige analyse:

H_2O	8,68
Al_2O_3	28,37
Fe_2O_3	1,42

Densiteit: 2,652.

Korrelgrootte: De kurve der korrelgrootte is dezelfde als die voor de vette klei van Celles.

Dehydratatie:

De kurve, voortgesproten uit de thermische analyse, valt samen met die voor de vette klei van Celles verkregen. Nochtans duidt de gravimetrische analyse een lichte buiging aan bij ongeveer 300° en een andere bij ca 400°, wat, zooals wij vroeger vermeldden, de aanwezigheid verraadt van een kleine hoeveelheid hydrargilliet (of goethiet) en $\gamma Al_2O_3 . H_2O$. De kenschetsende analyses, door de gebruikers geleverd, geven:

Voor de vette klei van Celles: % Al_2O_3: 28,64.

Voor de potbakkersklei van Celles: % Al_2O_3: 23,3.

Het percentage Al_2O_3, dat wij voor beide monsters vonden, is ongeveer 28 %. Het blijkt dus dat beide monsters zeer op elkaar gelijken en met de vette klei van Celles overeenkomen. Het leek ons echter niet van

belang ontbloot dit (bij vergissing « potbakkersklei van Celles » genoemde) monster te bestudeeren, om aan te toonen hoe de eenvoudige thermische analyse de gelijkheid vaststelde tusschen beide monsters en hoe deze bevestigd wordt door de gravimetrische kurve en door de scheikundige samenstelling.

2. Potbakkersklei van Andenne.

Chemische samenstelling:

H_2O	5,82
Al_2O_3	23,25
Fe_2O_3	3,45

Korrelgrootte: Kurve 4 in fig. 9 toont dat het percentage stof, waarvan de korrelgrootte kleiner is dan 0,5 μ, 44 % is. De kurve in fig. 12 toont anderzijds dat de oplosbaarheid van het Al_2O_3 werkelijk voor deze stof evenredig is met dit percentage.

Gravimetrische analyse:

De gravimetrische analyse (Fig. 51) bewijst dat deze klei tot het « kaolinisch » type behoort. Een lichte verheffing bij ca 300° moet aan de aanwezigheid van goethiet toegeschreven worden, wat verklaard wordt door de aanwezigheid in de klei van 1,1 % Fe_2O_3, dat niet opgelost werd bij de aantasting door HCl (zie Tabel 32).

De gravimetrische analyse verraadt ook de aanwezigheid van pyrophilliet of glimmer (vrij aanzienlijke zwelling bij 650°).

3. Jeune Chenois.

De scheikundige analyse gaf:

H_2O	12,25
Al_2O_3	22,47
Fe_2O_3	0,75

Densiteit: 2,585.

Korrelgrootte: De kurve der korrelgrootte vertoont een heterogeen mengsel van 30 % stof met korrels die grooter zijn dan k = 16 μ en 70 % met korrels die van geringere afmetingen zijn. 30 % der stof is samengesteld uit korrels die kleiner zijn dan 0,5 μ.

Fig. 12 toont dat de hoeveelheid opgelost Al_2O_3 aanzienlijker is dan de korrelgrootte scheen aan te geven.

De gravimetrische analyse toont een reactie rondom 225°, wat men slechts kan uitleggen door de aanwezigheid van de reacties, die op hooge temperatuur plaatsgrijpen. De reactie vanaf 300° moet aan de ontleding van het goethiet toegeschreven worden en de reactie rondom 425° aan de ontwatering van het $\gamma Al_2O_3 \cdot H_2O$. Verder begint rond 525° de dehydratatie van de kleisubstantie. Men neemt hooger ook nog een reactie bij ca 750° en rond 850° waar. Deze twee laatste reacties, samen met die welke bij 225° plaats grijpt, toonen in de klei de aanwezigheid aan van een zeker gehalte montmorilloniet. (Vergelijk met de kurve in fig. 75).

De thermische analyse duidt ook de reactie bij hooge temperatuur aan, zooals die welke te wijten is aan de dehydratatie van het $\gamma Al_2O_3 \cdot H_2O$. Men merkt geen reactie rondom 225° en 300°.

Klei van Welkenraat [1].

Wij hebben drie variëteiten van deze klei onderzocht:

1° de zwarte, uit Hergenraat afkomstig;

2° de gele, uit Hergenraat afkomstig;

3° de roode, uit Lichterbusch afkomstig.

Deze kleisoorten behooren tot de « kleisoorten van Aken » die, volgens Marlière (7), in den vorm van

[1] Deze klei werd ons bezorgd door de N. V. « Céramique Nationale »

lenzen ingelascht zijn tusschen de « zanden van Aken » uit het senonisch tijdvak. Deze kleisoorten dienden vroeger tot het vervaardigen der vermaarde Vlaamsche steenen potten van Raeren.

De thermische analyse geeft, voor deze drie soorten klei van dezelfde herkomst, en niettegenstaande hun vrij verschillende chemische samenstelling, kurven met een gelijksoortigen gang, die gekenmerkt zijn door een boog, welke de zwelling, door de dehydratatie van het kaolien veroorzaakt, voorafgaat

4) Zwarte klei van Welkenraat.

Chemische samenstelling:

H_2O	6,02
Al_2O_3	24,2
Fe_2O_3	1,36

Densiteit: 2,695.

Korrelgrootte: De kurve in fig. 8 wijst aan dat 21 % der stof samengesteld is uit korrels die kleiner zijn dan 0,5 μ.

Het percentage Al_2O_3, door de aantasting met HCl in oplossing gebracht, bedraagt: 1,78. Het punt, dat in fig. 12 de zwarte Welkenraat kenmerkt, bevindt zich beneden de rechte lijn, wat beteekent dat het percentage in oplossing gebracht Al_2O_3 hooger is dan voor de kaolinische kleisoorten.

Thermische en gravimetrische analyses:

Buiten de dehydratatie, door de kleisubstantie veroorzaakt, wijst de thermische analyse op een waterverlies tusschen 540° en 870° en op een lichte exotherme reactie rondom 930°.

De gravimetrische analyse verklaart, veel duidelijker

dan de thermische analyse, het waterverlies van 400° tot 550° vóór de waterontwijking van de eigenlijke kleisubstantie.

Om de (Deel III, Hoofdstuk III - A) ontwikkelde redenen schrijven wij dit H_2O-verlies toe aan de dehydratatie van het $\gamma Al_2O_3 \cdot H_2O$.

Rationeele samenstelling:

Na een verhitting van de klei van Welkenraat, gedurende verscheidene uren bij 300°, mag men aannemen dat het in de klei gebleven water slechts aan het $\gamma Al_2O_3 \cdot H_2O$ en aan de kleisubstantie gebonden is.

Het percentage water is 5,25 %.

De volgende vergelijkingen laten het % water bepalen, dat aan het $\gamma Al_2O_3 \cdot H_2O$ en aan de kleisubstantie gebonden is:

$$5{,}25 = a + b$$

$$24{,}2 = a \times \frac{102}{18} + b \times \frac{102}{31{,}5}$$

$$a = 2{,}98$$

$$b = 2{,}27$$

a = % aan het $\gamma Al_2O_3.H_2O$ gebonden;

b = % aan de kleisubstantie gebonden;

24,2 = totaal Al_2O_3 %.

Men weet dat het oppervlak, begrepen tusschen de kurve (Fig. 57) en de abscis, het percentage ontweken water voorstelt. Neemt men aan dat bij afwezigheid van kaolien de dehydratatie-kurve de puntlijnkurve zou zijn (wat volstrekt aannemelijk is als men de bauxietkurve nagaat) dan vindt men voor de verhouding der oppervlakten A/B (zie fig. 57) een cijfer gelijk aan a/b, wat onze hypothesen staaft.

Dus zou de klei bevatten:

$Al_2O_3.H_2O$ (moleculair gewicht : 120) :

$$2{,}98 \times \frac{120}{18} = 19{,}9$$

$2SiO_2.Al_2O_3.1{,}75H_2O$ (mol. gew. : 253,5) :

$$2{,}27 \times \frac{253{,}5}{31{,}5} = 18{,}3$$

Het geringe kleisubstantie-percentage in deze klei verklaart hoe de exotherme reactie zoo zwak is, niettegenstaande een tamelijk hoog totaalgehalte aan Al_2O_3.

5) Gele klei van Welkenraat.

Chemische samenstelling:

H_2O	5,98
Al_2O_3	21,45
Fe_2O_3	1,9

Densiteit: 2.670.

Korrelgrootte: De kurve in fig. 8 toont dat deze klei 41 % stof bevat met een korrelgrootte beneden 0,5 μ. Evenals voor de zwarte klei bevindt zich het kenmerkend punt niet op de rechte lijn van fig. 12, maar ditmaal is de oplosbaarheid door HCl kleiner dan de korrelgrootte zou doen veronderstellen.

Thermische en gravimetrische analyses (Fig. 26 en 58):

De thermische en gravimetrische kurven liggen dichtbij die voor de zwarte klei verkregen en wijzen duidelijk (vooral de gravimetrische kurve) op de H_2O-ontwijking, die met het boehmiet overeenkomt. Men kan ook in de gravimetrische kurve een lichte waterontwijking onderscheiden die met het goethiet overeenstemt.

Een gravimetrisch onderzoek, na aantasting der stof met HCl, wijst er op dat deze behandeling het verloop der kurve niet erg verandert. Toch vermindert het belang der ombuiging aan de kleisubstantie verbonden, wat schijnt aan te duiden, dat het door HCl in oplossing gebrachte Al_2O_3 aan deze kleisubstantie zou zijn ontnomen. De berekening, overeenkomstig die, welke voor de zwarte Welkenraat werd gedaan, stelt ons in staat het kaolien- en $Al_2O_3 . H_2O$-gehalte te bepalen. Het percentage water dat zich, na een verhitting bij 300°, in de gele klei van Welkenraat bevindt, bedraagt 5 %.

Als boven vindt men:

$$a + b = 5$$

$$21{,}45 = a \times \frac{102}{18} + b \times \frac{102}{31{,}5}$$

$$a = 2{,}14$$
$$b = 2{,}86$$

De verhouding a/b is kleiner dan voor de roode Welkenraat. Men ziet inderdaad in fig. 58 dat de ombuiging voor de kleisubstantie betrekkelijk grooter is dan voor de zwarte klei. Men leidt af:

$$\% \text{ kleisubstantie} = 2{,}86 \times \frac{253{,}5}{31{,}5} = 24 \%$$

$$\% \; Al_2O_3.H_2O = 2{,}14 \times \frac{120}{18} = 14{,}25 \%$$

Deze klei bevat dus meer kaolien dan de voorgaande. Men bemerkt, en dit staaft onze berekeningen, dat de thermische analyse voor deze klei een aanzienlijker exotherme reactie aanduidt dan voor de zwarte klei (Cf. de kurven 4 en 5 van fig. 24).

6. Roode klei van Welkenraat.

Scheikundige samenstelling:

H_2O	6,0
Al_2O_3	23,37
Fe_2O_3	1,15
SiO_2	64,43

Densiteit: 2,663.

Korrelgrootte: De kurve benadert die van de gele Welkenraat en dit niettegenstaande hun vrij groot verschil van gedrag t.o.v. HCl. Het punt in kurve 12, wat de roode klei van Welkenraat aangeeft, blijft echter aanmerkelijk beneden de theoretische rechte lijn.

Gravimetrische en thermische analyses:

De kurven komen die der andere Welkenraat - variëteiten opmerkelijk nabij.

Het percentage overblijvend water na een verhitting bij 300° is: 5,5.

Zooals boven kan men er het percentage kleisubstantie en $Al_2O_3 . H_2O$ uit afleiden:

$$a + b = 5{,}5$$

$$23{,}37 = a \times \frac{102}{18} + b \times \frac{102}{31{,}5}$$

$$a = 2{,}27$$
$$b = 3{,}23$$

D.w.z.

% kleisubstantie	26,2
% $Al_2O_3.H_2O$	15,1

Het percentage kaolien is nog hooger dan voor de gele Welkenraat en dit komt werkelijk overeen, zooals wij reeds zeiden, met de meer aanzienlijke exotherme reactie bij de thermische analyse.

7. Klei van St. Ghislain.

Deze aarde werd ons bezorgd door de « Union Chimique Belge » onder de benaming « magere klei ». Zij komt voort uit de groeven van Baudour die tot het « wealdisch » tijdperk behooren — Marlière (7).

Chemische samenstelling:

H_2O	7,2
SiO_2	73,7
Al_2O_3	16,5
Fe_2O_3	1,7

Densiteit: 2,619.

Korrelgrootte: De kurve der korrelgrootte toont, dat 92 % van deze klei korrels bevat, die kleiner zijn dan 16 μ. De kurve daalt steeds en voor 0,5 μ is het overeenkomende percentage: 25 %.

De oplosbaarheid door HCl is hooger dan de lineaire verhouding van fig. 12 zou doen veronderstellen. Men kan deze afwijkingen verklaren door de aanwezigheid van kiezelzuur met verschillende afmetingen, zooals dit reeds werd voorspeld.

Diëlectriciteitsconstante:

Fig. 101, de kurve der diëlectriciteitsconstante als functie van het H_2O percentage, vertoont vier perioden die men als volgt kan verklaren:

1° AB = ontwijking van adsorptiewater.

2° BC = verhooging der DC ten gevolge van de vorming van el. geleidend Fe_3O_4, ondanks het waterverlies ten gevolge van de dehydratatie van het hydrargilliet en van het goethiet en de ontwijking van adsorptiewater.

3° CD = Dehydratatie van het $\gamma Al_2O_3 . H_2O$. Op te merken valt dat de helling van CD vrijwel dezelfde is als die van het segment CD in de kurve der « vette Vaudaigle » en die wij toegeschreven hebben aan de dehydratatie van het $\gamma Al_2O_3 . H_2O$.

4° DE = Dehydratatie van het kaolien. De helling is vrijwel gelijk aan die voor het Zettlitzer kaolien, de klei van « Les Eyzies », van Delforge, Vaudaigle, enz. in dit temperatuurtraject.

Thermische en gravimetrische kurven.

Voor deze klei hebben wij (Deel II, Hoofdstuk 6) de betrekking tusschen de thermische en gravimetrische kurven gediscussieerd. Wij wezen er op dat de dehydratatie-methodes bij snelle verhitting in zekere gevallen verschijnselen konden openbaren, die men door een verhitting bij bepaalde temperatuur niet kan aantoonen. Zoo komt het, dat kurve 4 van fig. 39 de aanwezigheid van $\gamma Al_2O_3 . H_2O$ niet aangeeft. Het werkelijk bestaan der reacties, door de analyse (thermische en gravimetrische) met lineaire verhitting aan het licht gebracht, kan in zekere gevallen aangetoond worden bij monsters, bij een bepaalde temperatuur verhit, door de correspondeerende diëlectriciteitsconstante te meten.

De dehydratatie - temperaturen van het hydrargilliet en het goethiet liggen zoo dicht bij elkaar, dat de bepaling der DC het niet mogelijk maakt uit te maken welk deel van het water aan het ééne en welk aan het andere gebonden is.

De differentiaalkurven, door de gravimetrische analyse vastgesteld en door de gevoelige differentiaal - analyse verkregen, toonen echter, dat, tusschen 250° en 400°, de dehydratatie in twee phasen geschiedt (kurven

3 en 4, fig. 39), wat de aanwezigheid van hydrargilliet en goethiet bewijst. Het segment BC der kurve C (Fig. 101) komt dus niet alleen overeen met de dehydratatie van het goethiet, maar ook met die van het hydrargilliet. Deze hypothesen worden door de volgende beschouwingen gestaafd:

1° Het door HCl oplosbare Fe_2O_3 bedraagt 0,5 %. Er blijft dus ten hoogste 1,2 % Fe_2O_3 over, dat zich in den vorm van goethiet in de klei zou kunnen bevinden, wat overeenkomt met 0,135 % H_2O in dit mineraal gebonden.

Kurve C van fig. 101 vertoont nu een ontwijking van 1,3 % van B tot C.

2° Zoo men de hoeveelheid Al_2O_3 in de klei berekent, steunend op het ontwijkende water van C tot E, dan vindt men:

Al_2O_3 aan het $\gamma Al_2O_3 \cdot H_2O$ gebonden:

$$0.5 \times \frac{102}{18} = 2,83\ \%$$

(waarin 0.5 het water is aan het $\gamma\, Al_2O_3.H_2O$ gebonden en van C tot D ontweken)

Al_2O_3 aan het kaolien gebonden:

$$3.7 \times \frac{102}{31.5} = 12\ \%$$

(waarin 3.7 het percentage water is ontweken van D tot E)

Dat is een Al_2O_3-totaal van 14,83 % wat aanmerkelijk beneden het Al_2O_3 blijft dat waarlijk in de klei aanwezig is, d.i. 17,8 % (t.o.v. de gloeirest).

3° Zoo men aanneemt dat het van D tot C ontweken water ook gedeeltelijk te wijten is aan het verlies van het

aan het hydrargilliet gebonden water, dan kan men aan het hydrargilliet: 1,3 — 0,13 = 1,17 % toekennen.

Het Al_2O_3 - percentage in het hydrargilliet zou dan zijn:

$$1.17 \times \frac{102}{36} = 3,32\ \%$$

Dus zou het totale Al_2O_3 - percentage zijn: 14,83 + 3,32 = 18,15 %, wat iets meer is dan het ware gehalte: 17,8 %.

De fout komt waarschijnlijk voort uit het feit dat een deel ontweken water tusschen B en C ook van het adsorptie-water voortkomt, wat beteekent dat het percentage water, aan het hydrargilliet gebonden, in waarheid minder groot is dan hetgeen wij er aan toegeschreven hadden.

d) BAKSTEENKLEI (of gemeene klei).

Er bestaan in België verschillende streken die belangrijke groeven bezitten van baksteenklei. Wij hebben hier eenige typen dezer kleisoorten onderzocht.

De studie dezer kleisoorten biedt een zeer uitgebreid veld door de samengesteldheid der te onderzoeken materialen. Wij zullen ons dienaangaande, in deze pragraaf, beperken tot de opsomming van enkele bevestigingen.

1. Klei van Boom of van den Rupel.

Deze soorten behooren tot het midden-oligoceen (Rupelstreek) tijdvak (7).

Wij hebben er verschillende variëteiten van onderzocht:

a) de blauwe Terhagen;
b) de grijze Terhagen;
c) de Tielrode.

a) Blauwe Terhagen.

Chemische samenstelling:

Gloeiverlies	9.7
SiO_2	73.7
Al_2O_3	20.4
Fe_2O_3	4.0

Deze klei bevat ook zwavel en een deel ijzer (in den vorm van pyriet).

Densiteit: 2,709.

Deze klei waarin M. Lanquine [1] de aanwezigheid vermeldde van een aanzienlijke hoeveelheid kaolinietschilfertjes, bezit een opmerkelijke plasticiteit die aan het licht komt door de kurve der korrelgrootte.

Korrelgrootte: Wij hebben aangetoond dat het percentage stof met korrels die kleiner zijn dan 0,5 μ, voor de vette klei 50 % overtrof, terwijl het voor de potbakkersklei tusschen 50 % en 25 % lag. Voor de blauwe Terhagen is dit percentage 53.

De gemeene kleisoorten bezitten ook verscheidene kenmerken, die ze duidelijk onderscheiden van de kleisoorten in vorige paragrafen behandeld.

Uit meer dan een oogpunt is het mogelijk de potbakkersklei te beschouwen als verwant aan de vette klei en hiervan slechts verschillend, door de aanwezigheid van een meer of minder groote hoeveelheid onzuiverheden.

De baksteenkleisoorten hebben daarentegen geheel verschillende eigenschappen. Zoo heeft b.v. de verhouding tusschen het door HCl opgeloste Al_2O_3 - percentage en het percentage korrels, die kleiner zijn dan 0,5 μ, niet

(1) Bodin & Gaillard (2).

het minste verband meer met de functie die wij voor de vette klei bepaalden.

Thermische en gravimetrische kurve.

De thermische en gravimetrische analyses openbaren in de klei van Terhagen de aanwezigheid van goethiet, $\gamma Al_2O_3 . H_2O$ en kaolien (Fig. 63 en 23). De exotherme reactie is zeer gevoelig en dit beduidt, zooals de gravimetrische kurve (Fig. 63) aanwijst, dat het % kaolien volstrekt niet zoo aanzienlijk is als de diagnose van M. Lanquine scheen aan te duiden.

b) Grijze Terhagen [1].

Deze klei bevat nog meer ijzer, dan de voorgaande, zij bevat 5,43 % Fe_2O_3.

Densiteit: 2,681.

Korrelgrootte (Fig. 10): De kurve is dezelfde als die voor de blauwe Terhagen, maar met een geringer percentage kleine korrels.

Gravimetrische analyse.

De kurve in fig. 64 bewijst dat deze klei geen, of zeer weinig $\gamma Al_2O_3 . H_2O$ bevat. Verder moet de zwelling rond 700° toegeschreven worden aan het water dat aan het glimmer gebonden is.

c) Klei van Tielrode.

Chemische samenstelling:

Gloeiverlies	8.6
SiO_2	61.4
Al_2O_3	18.2
Fe_2O_3	5.5

Densiteit: 2,688.

(1) De twee monsters van klei van Terhagen werden ons door de firma Landuyt bezorgd.

Deze klei is een heterogeen mengsel van korrels grooter en kleiner dan 16 μ. Zij bevat 21 % stof waarvan de korrels kleiner zijn dan 0,5 μ. Zie fig. 12 (die de verhouding aangeeft tusschen de oplosbaarheid van het Al_2O_3 en de korrelgrootte).

Thermische en gravimetrische analyses.

De kurve van fig. 62 en de kurve 2 van fig. 25 wijzen op de aanwezigheid in deze klei van goethiet, boehmiet (boog BC) en kaolien (boog CD). De bij hoogere temperatuur verwezenlijkte dehydratatie komt voort uit het pyrophilliet en het glimmer.

2. Klei van Bernissart (1).

Fig. 58 geeft de gravimetrische, en fig. 25 de thermische analyses van deze klei weer. Deze goed overeenstemmende kurven vertoonen uitwijkingen:

1° nabij 300° toe te schrijven aan het goethiet;
2° nabij 450° » » » » » $\gamma Al_2O_3 . H_2O$;
3° nabij 550° » » » » de kleisubstantie.

De drie krommingen zijn bijzonder duidelijk.

3. Klei van Schepdaal.

Densiteit: 2,617.

Deze klei behoort tot het type der klei van Assche (2). De gravimetrische kurve (Fig. 61) vertoont verschillende zeer duidelijke uitwijkingen:

1° nabij 250°. Deze uitwijking komt voor bij een lagere temperatuur dan die van het hydrargilliet en kan vergeleken worden met analoge uitwijkingen, die men

(1) Dit onderzoek geschiedde op een monster, ons door het Kon. Natuurhistorisch Museum van België geleverd.
(2) Van het Eoceen tijdvak.

bij de allophanen terugvindt (allophaan van Visé, steargilliet van Poitiers), (Fig. 30).

2° nabij 300°, die men aan het goethiet kan wijten;
3° nabij 425°, die men aan het $\gamma Al_2O_3 . H_2O$ kan wijten;
4° nabij 525°, die men aan de kleisubstantie kan wijten;
5° nabij 600°, die aan het diaspoor zou kunnen toegeschreven worden. Als men echter de uitwijkingen, voor deze klei verkregen, vergelijkt met de analoge uitwijkingen voor het steargilliet (Fig. 30) kan men een analogie vaststellen, die door de thermische analyse in fig. 25 bevestigd wordt.

Uit het voorgaande kan men veronderstellen dat de klei van Schepdaal, buiten het goethiet, het $\gamma Al_2O_3 . H_2O$ en de kleisubstantie, geen diaspoor, maar montmorilloniet zou bevatten. Dit zou echter door andere proeven duidelijk moeten worden bewezen. Ook dient opgemerkt te worden dat de klei van Assche, die gebruikt werd voor het bakken der Vlaamsche steenen potten, ook in Vlaanderen gebezigd werd als voldersaarde (1).

De adsorbeerende eigenschappen, die te wijten zijn aan de aanwezigheid van het montmorilloniet, zouden dus door de oude Vlaamsche ambachtslieden niet onopgemerkt gebleven zijn!

4. Klei van Chièvres.

Densiteit: 2,713.

Naar een monster, ons door het Kon. Natuurhistorisch museum bezorgd. Deze aarde behoort tot de Ieperiaansche kleisoorten.

(1) Marlière (7).

De gravimetrische kurve van deze klei ligt zeer nabij die der klei van Terhagen. Men merkt er de buiging van het goethiet in op, die van het $\gamma Al_2O_3 \cdot H_2O$ en die van het kaolien.

De thermische analyse door middel van het apparaat Saladin-Le Chatelier openbaart slechts ééne enkele dehydratatie.

5. Kleischiefer van Hermalle (1).

Densiteit: 2,739.

Dit is een verweerde schiefer, die tot het bakken van « schieferbaksteen » dient.

De gravimetrische analyse wijst op een zekere gelijkenis, in de dehydratatie, met de klei van Schepdaal. Men kan echter de aanwezigheid van montmorilloniet niet veronderstellen, gezien de volledige afwezigheid eener uitwijking in de kurve tusschen 200 en 250°.

LITERATUUR (Deel III, Hoofdstuk 3.)

1. ASSELBERGHE. Le Kaolin en Belgique. Ann. Mines Belg., T. XXX, bl. 39.
2. BODIN & GAILLARD. Publ. Ind. Cér. Franç., Febr. 1931.
3 BROWN & MONTGOMERY. Bur. Stand. Tech. Papers **21**, 13, 1912.
4. de DORLODOT. Ann. Soc. Géol. Belg.
5. EDWARDS. Econ. Géol., IX, bl. 112; 1914.
6. BERN. LONG. Cér., **25**, 1; 1933.
7. MARLIERE. Publ. Assoc. Ing. Mons, 44; 1934.
7*bis*. RIES. Clays, New-York, 1927.
8. SOSMAN & POSNJAK. J. Wash. Sci. **15**, 329; 1925.
9. STUCKEY. Ann. Cér. Soc., **7**, 735; 1924.

(1) Naar een monster ons door de firma Dumont-Wauthier gezonden.

Samenvatting en Conclusies

EERSTE DEEL

Inleiding. — Kort overzicht van de tot nu toe verkregen resultaten en van de voornaamste theorieën over het bestudeerde onderwerp opgesteld.

TWEEDE DEEL

Proefondervindelijke resultaten

Hoofdstuk I. — In dit hoofdstuk vindt men de chemische samenstelling der onderzochte kleisoorten. De auteur heeft een methode bestudeerd en uitgewerkt om het aluminiumoxyde in de klei titrimetrisch te bepalen.

De klei wordt met NaOH in een nikkelen kroes gesmolten. De gesmolten massa wordt door HCl opgelost en door NaOH 1/10 N getitreerd. De steller heeft den pH der oplossing bij het begin der precipitatie bepaald.

Deze pH is 3,75. Het einde der precipitatie wordt vastgesteld door den kleuromslag van phenolphtaleïne. Door een berekening kan men dan het percentage Al_2O_3 afleiden uit het gewicht der benutte stof en uit uit het aantal cm^3 NaOH 1/10 N aan de te analyseeren oplossing toegevoegd gedurende de titratie (zie formule blz. 27).

Hoofdstuk II. — Geeft het soortelijk gewicht der verschillende onderzochte kleisoorten. De kurve van

fig. 2 geeft het soortelijk gewicht van kaolien als functie van de temperatuur der voorafgaande verhitting.

Hoofdstuk III. — De slibanalyse werd verricht naar de methode van Andreassen en sommige punten dezer methode werden verbeterd. Aldus heeft de auteur de kurve der korrelgrootte voor de verschillende monsters vastgelegd (Zie deze kurven: fig. 6 tot 11).

Fig. 5 geeft het schema der installatie.

Hoofdstuk IV. — De steller heeft het percentage Al_2O_3 en Fe_2O_3 bepaald dat door HCl (12 %) bij 90° kan worden opgelost. Hij weerlegt de thesis volgens welke het percentage opgelost Al_2O_3 toelaat het percentage allophanoiden, in het materiaal aanwezig, te bepalen. Fig. 12 doet de verhouding blijken, die er bestaat tusschen de fijnheid der klei en het percentage door HCl opgelost Al_2O_3.

Hoofdstuk V. — *Thermische analyse:* De auteur heeft de materialen onderzocht door middel van het apparaat van Saladin-Le Chatelier. Fig. 14 geeft het schema weer van de apparatuur en fig. 19 tot 31 geven de verkregen resultaten. De steller beschrijft een door hem gebruikte nauwkeurige methode.

De factoren die de thermische ontleding beheerschen worden gediscussieerd.

Hoofdstuk VI. — *Gravimetrische analyse:* Het gewichtsverlies bij stijgende temperatuur werd voor de kleisoorten bestudeerd. De factoren dezer analyse werden gediscussieerd. De differentiaal-kurve der functie: gewichtsverlies = F (temperatuur) laat toe de reacties, die een gewichtsverlies veroorzaken, duidelijk te doen

uitkomen. Deze kurven kunnen vergeleken worden met die door de thermische differentiaal-analyse verkregen. Fig. 33 geeft het schema der aangewende apparatuur (Fig. 36 tot 76 geven een overzicht van de verkregen resultaten).

Hoofdstuk VII. — De auteur heeft de dehydratatie van het kaolien onder verminderden druk bestudeerd. Met dit doel heeft hij een oven gebouwd van een speciaal model (Zie fig. 78) die in een flesch kan gebracht worden welke men luchtledig maakt. Op den bodem der flesch legt men P_2O_5 om het tijdens de dehydratatie ontwijkend water op te slorpen. Tabel 39 en fig. 79 wijzen op de verkregen resultaten.

De conclusie dezer proefnemingen is dat het mogelijk is het kaolien te ontwateren bij een veel lagere temperatuur dan die welke totnogtoe aangenomen was.

Hoofdstuk VIII. — Dit hoofdstuk behandelt het meten der diëlectriciteitsconstante van monsters, die reeds een voorafgaande verhitting hebben ondergaan bij constante en bekende temperatuur.

De verandering der DC laat toe zekere reacties, die onder den invloed der verhitting geschieden, duidelijk te doen uitkomen.

De metingen werden uitgevoerd in een door den auteur gebouwde meetcel en door middel van het apparaat Haardt (Dusseldorf).

De resultaten staan in twee reeksen gerangschikt:

1° De verandering der DC tijdens de dehydratatie. De auteur toont aan dat de functies DC = F(H_2O verlies) rechte lijnen voorstellen (Fig. 93 tot 101).

2° De verandering der DC tijdens de verhitting en na de dehydratatie (Fig. 91 en 92).

DERDE DEEL

CONCLUSIES

Hoofdstuk I.

A. Het water in het kaolien.

1° De verhitting onder verminderde drukking bewijst dat de dehydratatie der kleisubstantie beneden 300° kan plaats grijpen. Niets geeft aanleiding te beweren dat deze temperatuur de laagste grens vertegenwoordigt. Een langdurige verhitting en het herhaaldelijke fijnwrijven van de stof, vermeerderen het waterverlies.

De conclusies dezer proefnemingen steunen de thesis volgens dewelke het H_2O als vaste oplossing in het kaolien aanwezig is.

2° Het onderzoek door middel van de DC heeft bewezen dat de verhouding H_2O/Al_2O_3 gelijk is aan 1,75.

De formule van de kleisubstantie zou dus zijn:

$$2\ SiO_2\ .\ Al_2O_3\ .\ 1{,}75\ H_2O$$

in plaats van:

$$2\ SiO_2\ .\ Al_2O_3\ .\ 2\ H_2O\ .$$

B. Reacties in de kleisubsantie na de dehydratatie

Uit de vergelijking der resultaten verkregen door de beschreven methodes met die door andere auteurs aangegeven, werden de volgende conclusies getrokken.

1° Na de dehydratatie ontstaat er een verbinding: $2\ SiO_2\ .\ Al_2O_3$, het metakaolien.

2° Van 800° tot 830° wordt het metakaolien ontleed

3° Van 830° tot 910° gaat de ontbinding van het metakaolien voort en ontstaat er $Al_2O_3\gamma$.

4° Van 910° tot 975°, vorming van sillimaniet $Al_2O_3\ .\ SiO_2$.

5° Boven 975°, vorming van mulliet: $3Al_2O_3\ .\ 2SiO_2$.

Hoofdstuk II. — Aanverwante materialen: De auteur onderzoekt de resultaten door thermische en gravimetrische analyse verkregen en vergelijkt ze met de chemische analyse dezer materialen. Hij bestudeert meer van nabij zekere bauxieten en de uitwijkingen (in de kurven) veroorzaakt door een $\gamma Al_2O_3\ .\ H_2O$, het boehmiet, het hoofdbestanddeel van sommige bauxieten.

Hoofdstuk III. — De Belgische kleisoorten: De studie der DC van monsters, bij verschillende temperaturen verhit, maakte het mogelijk de lijnen te trekken die de functies: Diëlectriciteitsconstante = F (% ontweken H_2O) voorstellen. Aldus kon men uitmaken dat deze functies rechte lijnen voorstellen en dat de helling dezer lijnen afhangt van de wijze waarop het H_2O in de stof gebonden is. Wat er op neerkomt te kunnen bewijzen dat de buigingen der thermische kurven werkelijk overeenkomen met de ontwijking van het H_2O op bijzondere manieren aan het materiaal gebonden.

Deze resultaten, vergeleken met die van de gravimetrische analyse, leidden tot de veronderstelling dat meestal de potbakkersklei en de gemeene Belgische kleisoorten een $Al_2O_3\ .\ H_2O$ bevatten, waarvan de dehydratatie bij dezelfde temperatuur geschiedt als voor het boehmiet.

De vergelijking der kurven, verkregen voor al de materialen in hoofdstukII bestudeerd, met die van het kaolien en de kleisoorten laat toe een rationeele samen-

stelling dezer klei vast te stellen. Dit onderneemt de auteur in het tweede deel van hoofdstuk III waarbij hij de verkregen resultaten benuttigt en, steunend op zijn conclusies, de rationeele samenstelling van verschillende kleitypen bepaalt.

De studie werd bovendien ondernomen met de bedoeling om eenvoudige en snelle onderzoekingsmiddelen ter beschikking van de industrie te stellen.

In het bezit der gravimetrische en thermische kurven, door den auteur getrokken, zal het door vergelijking mogelijk zijn den oorsprong van talrijke Belgische kleisoorten snel te bepalen en hun gedrag in de industrieele ovens te voorspellen

RESUME

Sujet : Bijdrage tot de Studie van het Kaolien en van enkele Belgische Kleisoorten

(Contribution à l'étude du kaolin et de quelques argiles belges)

Le but des travaux de M. De Keyser a été d'apporter une contribution à la connaissance chimique et physique des argiles belges.

Jusqu'à ce jour, en dehors de quelques études portant sur des points de détail, c'est uniquement la connaissance géologique de ces argiles qui a fait l'objet des travaux publiés (1).

Un géologue, M. Marlière, chargé de Cours à l'Ecole des Mines de Mons, le regrette, et, dans une étude qu'il a publiée au sujet des argiles et sables wealdiens du Hainaut, écrit:

« On ne peut que regretter une chose, c'est que la partie fondamentale de la roche ne soit mieux connue. Les silicates d'alumine qui la constituent sont probablement du type de la kaolinite (minerai défini par des constantes physiques et ayant pour formule $2SiO_2\ Al_2O_3\ 2H_2O$) mais il s'y adjoint presque certainement des silicates d'alumine possédant des propriétés physico-chimiques différentes et présentant notamment un compor-

(1) Récemment, alors que ce travail était déjà rédigé, MM. Schoep et Billiet ont fait une communication sur l'étude par R. X., des argiles tertiaires (*Het Nat. Wet. Tijdschrift*, Congres-nummer 1938)